

# 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 8

Seite 1945—2560

AKADEMIE-VERLAG GMBH · BERLIN 1958

# SCIENTIA CHIMICA

Herausgegeben von

Erich Thilo, Arthur Lüttringhaus, Otto Neunhoeffer und Maximilian Pfücke

*Monographien, Fortschrittsberichte, Lehrbücher aus dem Gesamtbereich der Chemie*

Bisher erschienen bzw. in Vorbereitung:

- Band 1 Prof. Dr. WALTER BAUKLOH  
**Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Metallurgie**  
Ein Lehrbuch · Zur Zeit vergriffen
- Band 2 Prof. Dr. HANS-G. BOIT  
**Fortschritte der Alkaloidchemie seit 1933**  
1950. XVI, 428 Seiten · gr. 8° · Broschiert DM 49,—, Ganzleinen DM 53,—
- Band 3 Prof. Dr. KARL FREDENHAGEN  
**Grundlagen für den Aufbau einer Theorie der Zweistoffsysteme**  
1950. XL, 114 Seiten · 39 Abbildungen · 37 Tabellen · gr. 8°  
Broschiert DM 32,—, Ganzleinen DM 35,—
- Band 4 Dr. SERGEI TRAUSTEL  
**Modellgesetz der Vergasung und Verhüttung**  
Ein Beispiel für die Anwendung der Ähnlichkeitslehre auf chemische Reaktionen  
und ihre physikalischen Begleiterscheinungen  
1949. VIII, 88 Seiten · gr. 8° · Broschiert DM 12,25, Ganzleinen DM 14,50
- Band 5 Prof. Dr. FRANZ RUNGE  
**Einführung in die Chemie und Technologie der Kunststoffe**  
2., verbesserte und stark erweiterte Auflage · In Vorbereitung
- Band 6 Prof. Dr. OTTO WICHTERLE  
**Allgemeine organische Chemie**  
(Übersetzung aus dem Tschechischen) · Zur Zeit vergriffen
- Band 7 Dr. RUDOLF KOHLHAAS / Dr. HELMUT OTTO  
**Röntgenstrukturanalyse von Kristallen**  
Eine elementare Einführung · Zur Zeit vergriffen
- Band 8 Dr. KURT SCHWABE  
**Polarographie und chemische Konstitution organischer Verbindungen**  
1957. VIII, 427 Seiten Tabellen und 19 Seiten Register · gr. 8°  
Ganzleinen DM 39,—
- Band 9 Prof. Dr. MARGOT GOEHRING  
**Ergebnisse und Probleme  
der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen**  
1957. XII, 174 Seiten · 22 Abbildungen · 2 Tabellen · gr. 8°  
Ganzleinen DM 19,50
- Band 10 Prof. Dr. HANS-G. BOIT  
**Ergebnisse der Alkaloidchemie bis 1958  
mit besonderer Berücksichtigung der Fortschritte bis 1950**  
In Vorbereitung

*Bestellungen durch eine Buchhandlung erbeten*

A K A D E M I E - V E R L A G · B E R L I N



# 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 8

Seite 1945—2560

AKADEMIE-VERLAG GMBH · BERLIN 1958



P. 52/46/8

P. 88/61

Herausgeber und verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Berlin N 4, Schiffbauerdamm 19.  
Redaktion: Dr. Willi Barz, Berlin N 4, 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 Verlags-  
nummer dieses Bandes: 1007/117/II - Bd. 8. Preis DM 52,-. Satz und Druck: Druckhaus „Maxim Gorki“, Altenburg.

Veröffentlicht unter der Lizenznummer: 202-100/554/58. Printed in Germany.

# Chemisches Zentralblatt

1946. II. Halbjahr

Nr. 13/14

Band 8

## Geschichte. Unterricht.

**Edoardo Amaldi, Otto Hahn, Nobelpreisträger für Chemie.** Lebensskizze u. Würdigung der wissenschaftlichen Leistungen von Prof. OTTO HAHN, des Direktors des früheren Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie in Berlin-Dahlem, der 1944 für seine Arbeiten auf dem Gebiete der Uranspaltung den NOBELpreis erhielt. (Ric. sci. Ricostruzione 15. 512—14. Dez. 1945.) BARZ. 1

**O. Wagner, Leben und Werk von Jan Bečka.** J. BEČKA, Professor der Biochemie an der Hochschule für Veterinärmedizin in Brno (1889—1942) starb im Konzentrationslager Mauthausen. Er hatte sich hauptsächlich mit Mineralienstoffwechsel, z. B. während der Narkose, befaßt u. mittels des Präp. *Polysan* [hauptsächlich  $Mg(OH)_2$ ] gute Erfolge erzielt. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 249—52. Nov. 1946.) V. KNESSLOVÁ/Prag. 1

**George S. Parks, Francis William Bergstrom 1897—1946.** Nachruf auf den Chemieprofessor der Stanford-Universität (Stickstoff-, Antimalaria-Verbb. usw.) 70 Veröffentlichungen. (Science [New York] 104. 500. 29/11. 1946. Stanford University, Calif.) BLUMRICH. 1

**G. I. Finch und A. C. Egerton, William Arthur Bone. 1871—1938.** Nachruf auf den 1871 in Stockton-on-Tees geborenen Organiker u. Brennstoffchemiker W. A. BONE unter ausführlicher Würdigung seiner wissenschaftlichen Lebensarbeit. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1165—75. Dez.) BARZ. 1

**Wendell M. Latimer, William Crowell Bray 1879—1946.** Nachruf auf den Chemieprofessor der Universität von Californien (Redoxrkk. usw., Lehrbücher). (Science [New York] 104. 500. 29/11. 1946. Berkeley, Univ. of California.) BLUMRICH. 1

**Colin G. Fink, Harold Hibbert.** Nachruf auf H. HIBBERT (1877—1945) u. Würdigung der zahlreichen Arbeiten zur Cellulose- u. Ligninchemie, von 1925—1943 Prof. an der Univ. Montreal. (Science [New York] 102. 268—69. 14/9. 1945. Columbia Univ.) LOCHMANN. 1

**Walter C. Tobie, Philippe Lasseur 1882—1946.** Nachruf für den Mikrobiologen der Univ. Nancy, Frankreich. (Science [New York] 104. 585. 20/12. 1946. Old Greenwich, Conn.) BLUMRICH. 1

**Marcel Delépine und Constantin Barkovsky, Beschreibung des Lebens und der Arbeiten von Alexis Tschitschibabin (1871—1945.)** TSCHITSCHIBABIN hatte viele Jahre den Lehrstuhl für organ. Chemie an der T. H. Moskau inne u. war später wissenschaftlicher Mitarbeiter mehrerer chem. Werke in Frankreich u. den USA. Er veröffentlichte zahlreiche Arbeiten über 3wertigen C, Pyridinbasen, organometall. Verbb. u. die Grundlagen der organ. Chemie. — Bibliographie mit 258 Schrifttumshinweisen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 501—10. Sept./Okt. 1946.) WESLY. 1

**R. Locquin, Beschreibung des Lebens und der Arbeiten von André Wahl.** WAHL (1872—1944) hatte den Lehrstuhl für (industrielle) Chemie an der Univ. Lille, später Nancy u. am Conservatoire des Arts et Métiers in Paris inne u. veröffentlichte zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiete der allg. organ. Chemie, der organ. Farbstoffe u. der analyt. Chemie. — Bibliographie mit 165 Schrifttumshinweisen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 441—58. Juli/Aug. 1946.) WESLY. 1

**K. Küpfmüller, Zur Geschichte des Elektronenmikroskops.** Übersicht, Tabellen, aus denen hervorgeht, wo Arbeiten über die Elektronenmikroskope der verschied. Typen, die Vergrößerungslinsen der Übermikroskope und die stetig verbesserten Auflösungsvermögen jeweils erstmalig publiziert sind. (Physik. Z. 45. 47—51. 1/4. 1944.) V. BORRIES. 2

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A<sub>1</sub>. Kernphysik und Kernechemie.

**S. T. Ma**, *Fouriertransformationen von retardierten und avancierten Potentialen*. Die FOURIER-Transformationen der retardierten u. avancierten Potentiale des elektromagnet. Feldes u. der Wellenfelder von Elementarteilchen werden mit Hilfe der invarianten Funktionen von JORDAN, PAULI u. DIRAC sowie deren Verallgemeinerungen berechnet. Es wird gezeigt, daß die FOURIERtransformationen dieser Potentiale in enger Beziehung zu den von DIRAC für die Streuprobleme der Quantenmechanik angegebenen, nach außen u. nach innen laufenden Wellen stehen. Die Existenz eines Typs von Potentialen, deren Wellen mit Frequenzen von entgegengesetztem Vorzeichen u. umgekehrter Ausbreitungsrichtung entspricht, wird nachgewiesen. (Physic. Rev. [2] 68. 166—72. 1. u. 15/10. 1945. Peking, Nat. Univ. Kunming.) LENZ. 80

**Bruno Finzi**, *Über den Dualismus Welle-Korpuskel*. Es wird gezeigt, daß der korpuskularen Bewegung die Ausbreitung einer Wellengruppe entspricht u. einer Wellenausbreitung die Bewegung eines Schwarms von Korpuskeln. (Reale Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend., Cl. Sci. mat. natur. 76. 357—62. 1942/43.) WIEDEMANN. 80

**Jacques Courtois**, *Darstellung eines Systems von Teilchen in unbestimmter Zahl*. Wie in früheren Arbeiten (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 215. [1942.] 370. u. 216. [1943.] 35.) handelt es sich um ein System von ident. Teilchen mit symmetr. Wellenfunktion, diesmal sind aber in erster Linie *Photonen* gemeint. Eine mögliche Form einer Wellenfunktion für ein solches System wird angegeben u. diskutiert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 216. 146—48. Jan./Juni 1943.) LENZ. 80

**S. Kusaka** und **J. Weinberg**, *Quantisierung des Wellenfeldes für Teilchen mit dem Spin 3/2*. Auf der Grundlage der Theorie der Teilchen mit dem Spin 3/2 wurde das Wellenfeld in Ggw. eines stat. äußeren elektromagnet. Felds quantisiert. (Physic. Rev. [2] 61. 205. 1./15. 2. 1942. Univ. of California.) WIEDEMANN. 80

**Marie-Antoinette Tonnelat**, *Die Gravitationserscheinungen. Untersuchung der Wechselwirkung zwischen der Materie und dem Teilchen mit dem Spin 2*. Fortsetzung der theoret. Unterr. (vgl. C. 1942. II. 2456) über die Eigg. von Teilchen mit dem Spin 2, insbesondere ihre Wechselwrkg. mit dem elektromagnet. u. dem Gravitationsfeld. (Ann. Physique [11] 19. 396—445. Okt./Dez. 1944.) LENZ. 80

**Satosi Watanabe**, *Ein fünfdimensionaler Formalismus der Feldtheorie*. I. Mitt. *Klassische Theorie ohne Wechselwirkung*. (2. vgl. C. 1946. II. 1322.) Zu den in der vierdimensionalen Wellenmechanik üblichen, zu den drei Impulscomponenten  $p_x, p_y, p_z$  u. zur Energie  $E$  konjugierten Variablen  $x, y, z, t$  wird zusätzlich eine fünfte, zur Masse  $m$  konjugierte Variable  $x_5$  eingeführt. Der Massenoperator ist also durch die partielle Ableitung der Wellenfunktion  $\psi(x, y, z, t, x_5)$  nach  $x_5$  gegeben. Dieser Ansatz wird durch die bekannte Beziehung zwischen Energie, Impuls u. Masse  $p^2 c^2 - E^2 + m^2 c^4 = 0$  nahegelegt. Vf. will versuchen, auf diese Weise zu einem Eigenwertspktr. für die möglichen Massen der Elementarteilchen zu gelangen. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1064. 157—84. Nov. 1941. Tokyo, Inst. of Phys. a. Chem. Res.) LENZ. 80

**P. S. Gill**, *Der Azimutal-Effekt der Höhenstrahlen in Lahore*. (Vgl. C. 1949. I. 1206.) Mit 4 Höhenstrahl-Teleskopen, die in Intervallen von  $10^\circ$  um  $\pm 180^\circ$  gedreht werden konnten, wurden die azimutalen Intensitätsschwankungen der durch 10,2 cm Pb gefilterten Höhenstrahlung in Lahore ( $22^\circ N$ ) untersucht. Die in der Zeit vom 31. 10. 41 bis zum 21. 2. 42 von allen 4 Teleskopen erhaltenen Daten wurden gemittelt u. in einer Kurve dargestellt. Es zeigen sich Unregelmäßigkeiten im NW-Quadranten bei  $280$  u.  $310^\circ$ . Ferner fällt das Maximum der Ost-West-Differenz nicht mit der magnet. Ost-West-Ebene zusammen, sondern liegt in der  $280-100^\circ$ -Ebene. (Proc. nat. Inst. Sci. India 9. 251—52. 29/12. 1943. Lahore, Forman Christ. Coll.) E. REUBER. 85

**P. S. Gill** und **S. P. Malhotra**, *Untersuchung des Azimutaleffektes bei  $22^\circ$  geomagnetischer Breite mit engem Kegel*. (Vgl. vorst. Ref.) Unters. der azimutalen Änderung der Höhenstrahlung mit Dreifachkoinzidenzschaltung u. Verwendung enger Kegel. Die Kegelachse ist um  $60^\circ$  gegen den Zenit geneigt. Mit kleiner werdender Kegelöffnung nähert sich die Meßkurve der theoret. Kurve von HUTNER für



sehr enge Kegel bei gleichem Zenitwinkel u. 20° geomagnet. Breite. Das Maximum bei 305° Azimut stimmt gut mit der Theorie überein. (Proc. nat. Inst. Sci. India 12. 261—65. Juni 1946.) SPEER. 85

L. Jánossy und G. D. Rochester, *Der Barometereffekt der durchdringenden Schauer*. Aus früheren Messungen wird ein Barometereffekt der durchdringenden Schauer von  $B = -11,7 \pm 2,7\%$  je cm Hg gefunden. Die Einzeldaten weichen erheblich voneinander ab, doch ist mit Sicherheit auf einen Barometereffekt der angegebenen Größe zu schließen. Da die knock-on-Schauer einen Barometereffekt besitzen, der der einfachen Strahlung entspricht, kann der Barometereffekt der durchdringenden Schauer evtl. größer als angegeben sein. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A. 183. 186—90. 30/11. 1944. Manchester, Univ., Physic. Labor.) WALTRAUD SCHÄFER. 85

L. Jánossy, *Einige Bemerkungen über die Erzeugung der Mesonen und den Barometereffekt der durchdringenden Schauer*. (Vgl. vorst. Ref.) Der für durchdringende Schauer gefundene Barometereffekt liegt um eine Größenordnung höher als derjenige für die einfache Strahlung. Vf. vermag diesen Befund durch die Geometrie der Anordnung zu erklären u. zeigt durch Vgl. mit den theoret. Ansätzen, daß die gefundene Größenordnung von 10% den Erwartungen entspricht. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 183. 190—202. 30/11. 1944.) WALTRAUD SCHÄFER. 85

B. Lombardo jr. und W. E. Hazen, *Die Intensität von Höhenstrahlelektronen bezogen auf Mesonen in Seehöhe*. Mittels einer zylindr. Nebelkammer von 30 cm Durchmesser u. 30 cm Länge wurde in Seehöhe die Elektronen-Komponente der Höhenstrahlung untersucht. Die Energien wurden aus der Reichweite in den 6 Pb-Platten von 2 bzw. 7 mm Dicke, die die Kammer enthielt, u. bei hohen Werten aus den Schauergrößen ermittelt. Die Mesonen-Zusammenstöße u. -Zerfälle können sämtliche Elektronen erklären. Bei Annahme eines Zerfalls in ein Elektron und ein Neutrino, einer Masse des Mesons von 180 m<sub>e</sub> u. einer Lebensdauer von  $2,2 \cdot 10^{-6}$  Sek. ist die Übereinstimmung zwischen Experiment u. Berechnung befriedigend. (Physic. Rev. [2] 68. 74—77. 1./15. 8. 1945. Berkeley, Univ. of Calif.) WIEDEMANN. 85

B. Lombardo jr. und W. E. Hazen, *Die Intensität von Höhenstrahlelektronen bezogen auf Mesonen in Seehöhe*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Intensität der Höhenstrahlelektronen wurde durch direkte Beobachtung der Absorption in Pb-Platten in einer Nebelkammer ermittelt. Die Ergebnisse sind zuverlässiger als bei Zählrohrmessungen (die weniger Elektronen als theoret. erwartet ergaben), weil der gesamte Ablauf des Schauers beobachtet werden kann. Die Zahl der Elektronen > 6,6 MeV pro 100 Mesonen mit  $H_Q > 4,2 \cdot 10^5$  (zur Durchdringung sämtlicher Absorber nötig) war 38, was dem vorausgesagten Wert von 55 gut entspricht. Ebenso stimmen die Form der Energieverteilung u. die anderen absol. Werte gut mit der bisherigen Theorie des Mesonenzerfalls in ein Neutrino u. ein Elektron überein. (Physic. Rev. [2] 68. 104. 1./15. 8. 1945. Univ. of California.) E. REUBER. 85

Pierre Auger und Jean Daudin, *Multiple Sekundäreffekte der durchdringenden Höhenstrahlen in Meereshöhe*. Mit Koinzidenzzählrohren u. einer Nebelkammer wurde die Erzeugung von multiplen Sekundärteilchen durch Höhenstrahlen unter dicken Pb-Schichten beobachtet, um die Beziehung zwischen durchdringender Strahlung u. Schauern näher zu untersuchen. Die registrierten Elektronen u. Mesonen wurden auf Grund ihrer verschied. Absorption u. Kaskadenschauererzeugung unterschieden. Im einzelnen werden behandelt: Absorptionsverss. an Luftschauern u. an Schauern unter Pb. Verss. über die Erzeugung von Sekundärelektronen, Ursprung der Schauer unter Pb, Verss. über die Erzeugung durchdringender Teilchen. Die unter 15 cm Pb erhaltenen Koinzidenzen rühren zum Teil von Teilchengruppen atmosphär. Ursprungs, verbunden mit ausgedehnten Schauern, her u. zum andern Teil von einem durch einzelne durchdringende Teilchen im Pb erzeugten lokalen Effekt. Einige in diesen Prozessen emittierten Teilchen besitzen die Durchdringungskraft von Mesonen niedriger Energie. ((Physic. Rev. [2] 61. 549 bis 556. 1. — 15/5. 1942. Paris, Univ.) E. REUBER. 85

R. E. Lapp, *Der „Transition“-Effekt für größere Höhenstrahlensausbrüche in Eisen*. Mit einer kugelförmigen Ionisationskammer wurden für 3 verschied. dicke Fe-Schirme die integralen Größen-Häufigkeits-Verteilungskurven für Höhenstrahlensausbrüche mit mehr als 100 Teilchen u. die Koinzidenzen der Ausbrüche mit ausgedehnten atmosphärischen Schauern bestimmt. Aus den Ergebnissen zeigt sich, daß im Maximum der „Transition“-Kurve (entspricht ca. 12 cm Fe) 45% der Ausbrüche durch schmale Luftschauer oder Einzelelektronen extrem hoher Energie

erzeugt werden u. 35 % durch Mesonenwechselwirkungen. (Physic. Rev. [2] 69. 253. 1/15. 3. 1946. Univ. of Chicago.)  
E. REUBER. 85

**R. E. Lapp**, *Der Ursprung der großen Schau der kosmischen Strahlung*. (Vgl. C. 1945. II. 946.) Mit einer allseitig abgeschirmten Ionisationskammer werden die Übergangskurven von Stößen mit mehr als 100 Teilchen für Absorberdicken von 1,25—35 cm Fe gemessen u. zur Feststellung der Koinzidenzen der Stöße mit den ausgedehnten Schauern die gleichzeitigen Impulse in Zählrohren mit horizontalen Abständen von 2—10 Metern gezählt. Dabei ergaben sich für 1,25 cm Fe 85 %, für 12 cm Fe 20 % u. für 35 cm Fe 5 % Stoß-Schauer-Koinzidenzen. Die Stöße, die nicht gleichzeitig mit ausgedehnten Schauern auftreten, werden durch enge Schauerkegel oder einzelne energiereiche Elektronen oder durch Mesonen (im Stoß- u. Bremsstrahlungsprozessen) erzeugt. Der Anteil der letzten Gruppe kann durch die Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Absorbermaterials bestimmt werden; hier Vgl. zwischen 12 cm Pb u. 35 cm Fe. Die Höhenabhängigkeit der Übergangskurven der Stöße zeigt, daß in größeren Höhen Stöße unter großen Absorberdicken von Teilchen ausgelöst werden, die möglicherweise Mesonen mit dem Spin 1 u. kurzer Lebensdauer sind, während die Daten in Seehöhe nur unter der Annahme richtig gedeutet werden können, daß die hier beobachteten Mesonen den Spin 0 oder  $\frac{1}{2}$  besitzen. (Physic. Rev. [2] 69. 321—37. 1/15. 4. 1946. Chicago, Ill., Univ., Ryerson Physic. Labor.)  
STAGE. 85

**G. Cocconi, A. Loverdo und V. Tongiorgi**, *Über die ausgedehnten Luftschauer*. Durch gleichzeitige Messung von Dreifach- u. Vierfachkoinzidenzen wurde auf 2200 m Höhe die Verteilung der ausgedehnten Luftschauer nach der Dichte  $\Delta$  bestimmt:  $\nu(\Delta) = 80\Delta^{-2,45} \text{ min}^{-1}$ ,  $\Delta$  in  $\text{m}^{-2}$ . Die ausgedehnten Schauer machen etwa 0,7—0,8 % der Gesamtintensität der Höhenstrahlung aus. Die Frequenz der Mesonen-Schauer ist etwa 300mal kleiner als die der Elektronenschauer gleicher Dichte. (Rend. Ist. lombardo Sci. Lettere, Cl. Sci. mat. natur. 77. ([3] 8). 201—12. 1943/44. Mailand, Univ., Ist. di Fis.)  
WIEDEMANN. 85

**Lester L. Skoll**, *Ionisation von Höhenstrahlungsmesonen in Helium- und Argon-Gas*. Es wurden zählrohrgesteuerte Nebelkammeraufnahmen von Spuren der Höhenstrahlungsmesonen in He u. Ar gemacht. Die Nebelkammer wurde dabei so betrieben, daß die Spuren in positive u. negative Ionenreihen aufgespalten waren. Durch Auszählung der von den positiven Ionen gebildeten Tröpfchen pro cm Weglänge konnte die mittlere spezif. Ionisation bestimmt werden. (Physic. Rev. [2] 68. 103—04. 1./15. 8. 1945. Univ. of California.)  
E. REUBER. 85

**Konrad L. Kingshill und Lloyd G. Lewis**, *Die Struktur von Höhenstrahlungsschauern*. Es wurden insgesamt 2000 durch Höhenstrahlen verursachte Ionisationsausbrüche in 2 dünnwandigen, ungeschirmten, kugelförmigen Ionisationskammern von 22,4 Liter Vol. in Chicago (190 m) gemessen. Die App. war im wesentlichen die gleiche wie in Echo Lake (3100 m), (vgl. C. 1946. I. 1809.) Bei den Koinzidenzmessungen betrug der Abstand zwischen den beiden Ionisationskammern 1 m. Die Kurve der Größen-Häufigkeits-Verteilung für einzelne Ausbrüche in Chicago folgt im Gegensatz zu den Berechnungen von WOLFENSTEIN (C. 1946. I. 1809.) keinem Potenzgesetz mit konst. Exponenten. Die Höhenabhängigkeit für Ausbrüche mit mehr als 50 Teilchen ist ähnlich der Höhenabhängigkeit von ausgedehnten Luftschauern, für die größten Ausbrüche ist sie jedoch viel größer. Das Verhältnis der Häufigkeiten von Koinzidenzausbrüchen zu Einzelkammerausbrüchen ist in Chicago u. Echo Lake gleich niedrig. Alle diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die den Berechnungen zugrunde gelegte Annahme, die Schauer würden nahe der oberen Grenze der Atmosphäre erzeugt, falsch ist. Vergleicht man die vorliegenden Daten mit denen von LAPP (C. 1945. II. 612); CARMICHAEL u. CHOU (C. 1940. II. 1832 u. C. 1936. I. 4400.), so stellt man fest, daß die Form der Größen-Häufigkeits-Verteilungskurve für Einzelausbrüche von der Wandstärke der Ionisationskammer abhängt. (Physic. Rev. [2] 69. 159—64. 1./15. 3. 1946. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, Ryerson Phys. Labor.)  
E. REUBER. 85

**Wilson M. Powell**, *Eine Nebelkammeruntersuchung der Höhenstrahlung bei 14120 ft. Protonen u. Mesonen werden am Reichweitenende auf Grund ihrer Ionisierung u. ihrer Streuung in den Pb-Platten der Kammer unterschieden*. Einige Aufnahmen zeigen die Erzeugung von Protonen u. Mesonen in Pb durch ionisierende u. nichtionisierende Strahlen. Ferner treten Neutronen in großer Zahl auf. Protonen u. Neutronen sind Sekundärteilchen mit etwa 200 MeV Energie. Diese Energie hängt mit dem großen Wirkungsquerschnitt der Atmosphäre für die Erzeugung von Mesonenpaaren zusammen u. kann als Maß für die Masse der Mesonen dienen.



Andero Aufnahmen zeigen Kaskadenschauer, Sterne, die im Pb u. im Kammergas entstanden sind, u. AUGER-Schauer, die die ganze Kammer erfüllen. (Physic. Rev. [2] 69. 385—405. 1./15. 5. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of California.)

POLLERMANN. 85

Donald J. Hughes, *Nebelkammeraufnahmen von schweren Teilchen in großen Höhen*. In 4650 m Höhe wurden im Feld eines Permanentmagneten (1165 Gauß) 5000 Aufnahmen gemacht. Es wurden die Massen von stark ionisierenden Teilchen bestimmt. Die Zahl der langsamen Mesonen ist etwa gleich der langsamer Protonen u. etwa 1% der Zahl der schnellen Mesonen. Die starke Zunahme der langsamen Mesonen mit der Höhe weist auf ihre Entstehung in großen Höhen hin. (Physic. Rev. [2] 69. 371—81. 1./15. 5. 1946. Chicago, Ill., Univ. of Chicago.)

POLLERMANN. 85

S. A. Korff und B. Hamermesh, *Energieverteilung und Anzahl von Höhenstrahl-neutronen in der freien Atmosphäre*. Durch einen Ballonaufstieg wurde die Energieverteilung u. die Anzahl der durch Höhenstrahlen erzeugten Neutronen ermittelt. Es wurden die Impulszahlen eines mit BF<sub>3</sub> gefüllten Zählrohres in Abhängigkeit von der Höhe registriert, das abwechselnd ohne Schirm, mit Cd- u. mit B-Schirm betrieben wurde. Aus einer Betrachtung der Einfangquerschnitte, deren Abhängigkeit von der Neutronengeschwindigkeit für Cd u. B verschieden ist, ergibt sich, daß die Differenz der Impulszahlen mit u. ohne Cd-Schirm ein Maß für die Anzahl der therm. Neutronen (<0,3 V) ist, während die Differenz mit u. ohne B-Schirm ein Maß für die Gesamtzahl der Neutronen ist. Es wurden in Übereinstimmung mit den Berechnungen von BETHE u. Mitarbeitern (vgl. C. 1940. II. 594.) in der freien Atmosphäre fast keine therm. Neutronen gefunden, die in der Nähe der Erdoberfläche den Hauptanteil bilden. Die Gesamtzahl der Neutronen nimmt in Einklang mit früheren Messungen stark mit der Höhe zu. (Physic. Rev. [2] 69. 155—59. 252. 1./15. 3. 1946. New York, N. Y., New York Univ.)

E. REUBER. 85

H. J. Bhabha, S. V. Chandrashekar Aiyar, H. E. Hoteke und R. C. Saxena, *Mesonen-Intensität in der Stratosphäre*. Mittels Koinzidenzzähler-Teleskopen wurden die Vertikalintensitäten von 5,25 cm u. von 30 cm Pb durchdringenden Mesonen bis auf 15000 ft u. von 20 cm Pb durchdringenden bis auf 32000 ft (275 m) gemessen. Die 5,25 cm Pb durchdringenden Mesonen nehmen mit der Höhe schnell, die 20 cm Pb durchdringenden langsam u. die 30 cm Pb durchdringenden noch langsamer zu. Ein Vergleich dieser Messungen auf 3,3° N mit solchen auf 52° N zeigt keine merkliche Zunahme des Breiteneffekts bis zu Höhen entsprechend 275 m. (Physic. Rev. [2] 68. 147—52. 1. u. 15/10. 1945. Bangalore, Ind. Inst. of Sci., Cosmic Ray Res. Unit.)

WIEDEMANN. 85

H. Feshbach und L. Tisza, *Die Paarerzeugung leichter Mesonen durch Elektronen*. Der Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung von Paaren leichter Mesonen im elektr. Feld eines Kerns wird nach der Meth. der virtuellen Quanten berechnet. Für  $Z = 82$ , eine Elektronenenergie von 100 MeV u. eine Mesonenmasse von 20 m., erhalten Vff. für skalare Mesonen  $\sigma \approx 2 \cdot 10^{28}$  cm<sup>2</sup> u. für den Spin  $h/2 \sigma \approx 3 \cdot 10^{28}$  cm<sup>2</sup>. (Physic. Rev. [2] 68. 233. 1./15. 11. 1945. Cambridge, Massachusetts Inst. of Technol., Phys. Dep.)

WIEDEMANN. 90

E. Nelson und J. R. Oppenheimer, *Paar-Theorien der Mesonenstreuung*. Es wird gezeigt, daß es nicht möglich ist, die Ergebnisse der Mesonenstreuung an Kernen über kleine Winkel mit der beobachteten Reichweite der Kernkräfte in Einklang zu bringen in einer Theorie, die im Mesonenfeld nicht-lineare Kopplungsenergien umfaßt. (Physic. Rev. [2] 61. 202. 1/15. 2. 1942. Univ. of California.)

WIEDEMANN. 90

M. Conversi, E. Pancini und O. Piccioni, *Über den Zerfallsprozeß positiver und negativer Mesonen*. Das verschied. Verh. von positiven u. negativen Mesonen, von denen die ersteren bevorzugt zerfallen, während die letzteren bevorzugt eingefangen werden, konnte durch Konz. der positiven oder negativen Mesonen mittels magnetisierter Fe-Kerne u. Messung der Zerfallselektronen von in 3 cm Fe abgebremsten Mesonen durch verzögerte Koinzidenzen bestätigt werden. (Physic. Rev. [2] 68. 232. 1/15. 11. 1945. Rom, Univ., Ist. Fis., Centro Fis. nucl.)

WIEDEMANN. 90

Giuseppe Cocconi und Vanna Tongiorgi, *Die mittlere Lebensdauer des Mesons*. Mittels Teleskopen mit verschied. Neigungswinkel wurde durch verzögerte Koinzidenzen die mittlere Lebensdauer von Mesonen bestimmt. Diese ergab sich unabhängig davon, ob die Mesonen 25 oder 45 km Luft durchlaufen hatten, im Mittel zu

$\tau/\mu c^2 = (2,60 \pm 0,3) \cdot 10^{-14} \text{sec}/eV$ . (Rend. Ist. lombardo Sci. Lettere, Cl. Sci. mat. natur. 77 ([3] 8). 213—22. 1943/44. Mailand, Univ., Ist. di Fisica.)

WIEDEMANN. 90

**W. C. Dunlap**, *Messung der Ionisation schneller Mesonen mit einer Hochdruck-ionisationskammer*. Mittels einer Zähler-gesteuerten Ionisationskammer u. eines Impulsverstärkers wurde die Ionisation von Mesonen, die 8 cm Pb zu durchdringen vermögen, in Ar bestimmt. Die Drucke variierten zwischen 10 u. 70 Atm. Bei 25 Atm. ergab sich im Mittel eine Ionisation von 46 Ionen/cm bezogen auf Atmosphärendruck. (Physic. Rev. [2] 62. 304—05. 1/15. 9. 1942. Univ. of California.)

WIEDEMANN. 90

**Shoji Ozaki**, *Über die Streuung von Mesonen durch das elektrostatische Feld mit kugelförmiger Potentialquelle*. Es wird theoret. das Problem der Mesonenstreuung durch das elektrostatische Feld mit kugelförmiger Potentialquelle durch exakte Lösung der Wellenfunktion behandelt. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1070. 223—46. Dez. 1941. [Orig.: engl.])

v. HARLEM. 90

**D. C. Borghi**, *Über die Prinzipien der Kernphysik*. Die Widersprüche, die sich in der Theorie des leeren u. des neutralen Raums ergeben, werden diskutiert. Vf. behandelt die leichten Teilchen u. dabei den Elektronenradius, ferner die schweren Teilchen u. dabei das magnet. Moment des Protons. (Rend. Ist. lombardo Sci. Lettere, Cl. Sci. mat. natur. 66 ([3] 8). 259—71. 1943/44.)

WIEDEMANN. 90

**Piero Caldirola**, *Über das magnetische Moment der Elementarteilchen*. Auf der Grundlage der relativist. Gleichung von DIRAC-FERMI für Teilchen mit dem Spin  $1/2$  u. einem zusätzlichen magnet. Moment wird die Änderung dieses Moments mit der kinet. Energie diskutiert, u. zwar für den Fall, daß nur ein konstantes Magnetfeld auf das bewegte Teilchen wirkt, u. für den Fall, daß zusätzliche Zentralkräfte wirken. Weiterhin wird das Moment des Deuterons behandelt u. unter Berücksichtigung des relativist. Effekts u. der Korrektur infolge des Beitrags des Terms  ${}^3D_1 \mu_D = 0,817 \pm 0,04 \mu_0$  aus den experimentellen Werten für Proton u. Neutron berechnet, während der experimentelle Wert  $0,855 \pm 0,006 \mu_0$  beträgt. (Rend. Ist. lombardo Sci. Lettere, Cl. Sci. mat. natur. 77. ([3] 8). 173—92. 1943/44.)

WIEDEMANN. 90

**H. Fröhlich**, *Mesonentheorie und die magnetischen Momente der Protonen und Neutronen*. Vf. führt Gründe an, die die Theorie von MÖLLER u. ROSENFELD (Physic. Rev. 60. [1941.] 612.) stützen. (Physic. Rev. [2] 62. 180. 1. u. 15/8. 1942. Bristol, Univ., H. H. Wills Phys. Labor.)

v. HARLEM. 90

**E. M. Fryer**, *Eine Untersuchung von Neutronen mit ausgewählter Geschwindigkeit*. Be-D-Neutronen wurden durch Paraffin verlangsamt u. solche mit Energien entsprechend 50 bis 400° K untersucht. Die Meth. der Geschwindigkeitsselektion beruht auf der Modulation des Cyclotronbogens mit kurzen Impulsen u. Anlegung ähnlicher phasenverschobener Impulse an die Diskriminatorstufe im Verstärker. Durch Absorptionsmessungen in einer  $\text{BF}_3$ -Zelle wurde das  $1/v$ -Gesetz für den Wirkungsquerschnitt des B bestätigt. Die therm. Neutronen zeigen ein Maximum bei einer Energie von 300° K u. eine Halbbreite von rund 200° K. (Physic. Rev. [2] 62. 303. 1/15. 9. 1942. Stanford Univ.)

WIEDEMANN. 90

**G. Stanley Klaiber und Gertrud Scharff-Goldhaber**, *Photoneutronen erzeugt in Beryllium durch die  $\gamma$ -Strahlen von Radio-Antimon (60 Tage)*. Eine vorangehende Arbeit (vgl. SCHARFF-GOLDBERGER, C. 1942. I. 841) hatte gezeigt, daß die Energie von Neutronen, die im Be durch die harten  $\gamma$ -Strahlen von RAY (100 Tage) erzeugt werden gleich der Energie von RaTh + D-Neutronen (220 keV) ist. Die Arbeit wurde auf  $\gamma$ -Strahlung des  ${}^{124}\text{Sb}$  (60 Tage) ausgedehnt. Protonen-Rückstöße, die Photoneutronen von  ${}^{124}\text{Sb}$  + Be zuzuschreiben sind, wurden beobachtet u. ihre Verteilung der Energie gemessen. Die Anordnung wurde mit Impulsgenerator geeicht u. für die  ${}^{124}\text{Sb}$  + Be-Neutronen  $115 \pm 20$  keV erhalten. Die Energie des vom  ${}^{124}\text{Sb}$  emittierten  $\gamma$ -Strahls ergibt sich hieraus zu 1,75 MeV. (Physic. Rev. [2] 61. 733—34. 1/15. 6. 1942. Univ. of Ill.)

HERFORTH. 90

**E. Corinaldesi**, *Über die Messung der Dichte thermischer Neutronen*. Vf. diskutiert bei der Messung der D. therm. Neutronen auftretende Fehlermöglichkeiten, vor allem die Störungen durch die Meßeinrichtungen selbst. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 1. 982—90. Sept. 1946. Rom, Univ., Ist. Fis., Centro d. Fis. nucl.)

AMBERGER. 90



**Mario Ageno**, *Der Albedo-Koeffizient thermischer Neutronen*. Von N. ARLEY wurde eine Formel für die Streuung langsamer Neutronen in Paraffin angegeben. Es wird untersucht, wie weit sich dadurch der Ausdruck für den Albedokoeffizienten ändert, der das Verhältnis der Neutronendichten an der Oberfläche u. im Innern eines Paraffin-Halbraumes angibt. Die experimentellen Daten sind zu ungenau, um ARLEY's Steuformel zu bestätigen. (Physic. Rev. [2] 69. 241—42. 1/15. 3. 1946. Rom, Ist. di fisica della Univ., Centro di fisica nucleare del C. N. R.)

E. REUBER. 90

**A. A. Yalow, R. S. Yalow und M. Goldhaber**, *Obere Grenze der Anzahl Neutronen niedriger Energie von einer Ra- $\alpha$ -Be-Quelle*. Vff. entwickelten eine Meth., mit der sie bei einer gegebenen Quelle die obere Grenze der Anzahl von Neutronen ermitteln können, deren Energie unter einem best. Energiewert, für den eine Vergleichsquelle existiert, liegt. Die relative Zahl der Neutronen einer Ra- $\alpha$ -Be- u. einer Ra- $\gamma$ -Be-Quelle, die durch dünne Paraffinschichten bis auf therm. Energien verlangsamt wurden, wurde als Funktion der Paraffindicke bestimmt. Aus den Verss. ergibt sich, daß nicht mehr als 10% der Neutronen der Ra- $\alpha$ -Be-Quelle so niedrige Energien haben wie die mittlere Energie der Photoneutronen der Ra- $\gamma$ -Be-Quelle. (Physic. Rev. [2] 69. 253. 1/15. 3. 1946. Univ. of Illinois.)

E. REUBER. 90

**S. Flügge**, *Über die räumliche Verteilung abgebremster Neutronen*. Übertragung eines Verf. zur Ermittlung der Verteilung langsamer Neutronen, die durch Höhenstrahlung in der Atmosphäre ausgelöst werden, auf die Probleme der Neutronenphysik des Laboratoriums. Es wird eine Näherungsmeth. entwickelt, bei der durch Betrachtung von „gleichaltrigen“ Neutronen das Bremsproblem nichtstationär gemacht wird. (Physik. Z. 44. 445—55. 1/12. 1943.)

GEHLEN-KELLER. 90

**F. Bloch und M. Hamermesh**, *Weitere Ergebnisse über die magnetische Streuung von Neutronen*. Die Streuung u. Polarisation von Neutronen beim Durchgang durch Fe wurde rechner. untersucht, der rein magnet. Term führt zu einem Einfl. der Temp. u. zu Unterschieden zwischen unmagnetisierten u. völlig entmagnetisierten Proben. Das Experiment von ALVAREZ u. BLOCH kann wiedergegeben werden. Für Neutronen mit 3—4 Å Wellenlänge wird eine extrem hohe Polarisation vorausgesagt. (Physic. Rev. [2] 61. 203. 1/15. 2. 1942. Stanford Univ.)

WIEDEMANN. 90

**F. Bloch, M. Hamermesh und H. Staub**, *Neutronenpolarisation und ferromagnetische Sättigung*. Um eine quantitative Beziehung zwischen Magnetisierung u. Durchlässigkeit von magnetisiertem Fe für therm. Neutronen aufzustellen, wurde die Intensität eines Strahles therm. Neutronen nach dem Durchgang durch heißgewalzte Stahlplatten (1,91 bzw. 3,82 cm stark), die alternierend magnetisiert u. entmagnetisiert wurden, bestimmt. Die Abweichung der Magnetisierung vom Sättigungswert wurde mit der Isthmus-Meth. gemessen. Die Ergebnisse stellen eine beträchtliche Stütze für die Depolarisationstheorie von HALPERN u. HOLSTEIN dar. Die Abhängigkeit der Durchlässigkeit E von der Stärke d der Fe-Platten u. der prozentualen Abweichung s vom Sättigungswert wird über einen ziemlich weiten Bereich durch  $E \sim d^2 f(\epsilon d)$  gegeben. Die theoret. gefundene Funktion f befriedigt die Meßergebnisse innerhalb der Fehlergrenzen. Auf 1 cm Fe bei Sättigung extrapoliert, zeigt sich eine Zunahme der Durchlässigkeit von  $1,1 \pm 0,2\%$ . (Physic. Rev. [2] 62. 303. 1/15. 9. 1942.)

F. W. KRÜGER. 90

**D. C. Borghi**, *Über die Berechnung des Stoßquerschnitts des Neutrons im Compton-Effekt*. Die Formel für den differentiellen Stoßquerschnitt des Neutrons im COMPTON-Effekt wird ausgewertet. (Rend. Ist. lombardo Sci. Lettere, Cl. Sci. mat. natur. 77 ([3] 8). 223—39. 1943/44.)

WIEDEMANN. 90

**M. Ageno, E. Amaldi, D. Bocciarelli und G. C. Trabacchi**, *Über den Stoß von Neutronen gegen Protonen und Deuteronen*. (Vgl. C. 1943. II. 1522.) Der Stoßwirkungsquerschnitt von Neutronen aus D + Be-, D + B- u. D + Li-Quellen mit mittleren Energien von 4,1; 12,5 u. 13,5 MeV gegen Protonen, Deuteronen u. C-Kerne wurde unter Verwendung von Absorbern aus Paraffin, Schwerem Paraffin u. Kohlenstoff gemessen. Die Neutronen wurden über ihre Rückstoßprotonen mit 3 Proportionalzählern in Koinzidenz u. zur Kontrolle die mit 14 MeV durch die Anregung der 9 Min. Aktivität nach  $^{63}\text{Cu}$  (n, 2n)  $^{62}\text{Cu}$  nachgewiesen. Die Werte der Wirkungsquerschnitte werden mit denen anderer Autoren u. mit der Theorie verglichen. Ferner wurde die Rk. D(n, 2n)H untersucht, für Neutronen von 11—15 MeV liegt der Wirkungsquerschnitt bei  $9 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^2$ . (Gazz. chim. ital. 75. 3—33. Jan./März 1945. Rom, Ist. Sup. di Sanità, Labor. di fis.)

WIEDEMANN. 90

C. S. Wu, L. J. Rainwater, W. W. Havens jr. und J. R. Dunning, *Neutronenstreuung in Ortho- und Parawasserstoff und die Reichweite der Kernkräfte*. Es werden die Streuquerschnitte langsamer Neutronen in Ortho- u. Parawasserstoff in Abhängigkeit von der Reichweite der Neutron-Proton-Kräfte für 3 verschied. Werte des Neutronen-Streuquerschnittes für freie Protonen ( $20$  bzw.  $21$  bzw.  $22 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ ) berechnet u. graph. dargestellt. Nimmt man für die Reichweite der Neutron-Proton-Kräfte den von J. SCHWINGER angegebenen Wert von  $2,8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$ , dann wären die zu erwartenden Streuquerschnitte für Parawasserstoff  $3,4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  u. für Orthowasserstoff  $125 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Die von ALVAREZ u. PITZER experimentell gefundenen Werte liegen bei  $(5,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  bzw.  $(100 \pm 3) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ ; die Abweichung ist eventuell dadurch zu erklären, daß sich das Verhältnis von Parazu Orthowasserstoff, das normalerweise 1:3 ist, bei den Messungen etwas verschoben hat. (Physic. Rev. [2] 69. 236—37. 1/15. 3. 1946. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Phys.) E. REUBER. 90

H. Hamermesh und Julian Schwinger, *Die Streuung langsamer Neutronen an Ortho- und Paradeuterium*. Die Streuung langsamer Neutronen an Ortho- u. Paradeuterium wurde untersucht u. daraus in Analogie zu den Streuverss. an Ortho- u. Parawasserstoff. (HALPERN u. Mitarbeiter, C. 1937. II. 2640, SCHWINGER u. Mitarbeiter, C. 1938. I. 9, C. 1938. I. 2490, C. 1941. II. 2528, BRICKWEDDE u. Mitarbeiter, C. 1939. II. 1631, LIBBY u. LONG, C. 1939. II. 1631, ALVAREZ u. PITZER, C. 1941. II. 2528.), Erkenntnisse über die fundamentalen Kernquantitäten sowie die Spinabhängigkeit der Neutron-Deuteron-Wechselwirkung gewonnen. Es werden die Streuquerschnitte für verschied. bei kleinen Energien erfolgende Übergänge im Ortho-Para-System gegeben. Das Verhältnis von Ortho- zu Paraquerschnitt wird in seiner Abhängigkeit vom Verhältnis der Streuamplituden untersucht. Bei gleichem Vorzeichen der Streuamplituden ist das Querschnittsverhältnis  $< 1,31$ , bei entgegengesetztem Vorzeichen liegt es zwischen  $1,11$  u.  $1,75$ . Da die Experimente nur die Größen der beiden Amplitudenkombinationen ( $2a_{3/2} + a_{1/2}$ ) u. ( $a_{3/2} - a_{1/2}$ ) liefern, bleibt wegen der unbekanntenen Vorzeichen eine vierfache Unsicherheit in der Deutung. Die Möglichkeiten der Vorzeichenbestimmung werden diskutiert. (Physic. Rev. [2] 69. 145—54. 1/15. 3. 1946. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) E. REUBER. 90

G. R. Gamertsfelder und M. Goldhaber, *Die Diffusionslänge von C-Neutronen in Wasser*. In einem Wassertank im Abstand von  $6,35 \text{ cm}$  von einer  $90 \text{ mg Ra-Be}$ -Quelle befand sich eine Graphitkugel von  $1''$ -Durchmesser. Im Abstand von dieser „virtuellen“ Neutronenquelle wurde mittels einer kleinen Ionisationskammer von  $1/4''$  Durchmesser u.  $1,5''$  Höhe mit u. ohne Cd ( $0,5 \text{ mm}$  dick) die Neutronendichte gemessen. Hieraus wurde die Diffusionslänge der C-Neutronen zu  $3 \text{ cm}$  mit einem wahrscheinlichen Fehler von  $10\%$  ermittelt. Dieser Wert ist etwas höher als die nach anderen Methoden erhaltenen von  $2,5$  u.  $2,22 \text{ cm}$ . (Physic. Rev. [2] 62. 556 bis 557. 1. u. 15/12. 1942. Urbana, Univ. of Illinois.) WIEDEMANN. 90

A. Gibert, R. Keller und J. Rossel, *Einfluß der molekularen Bindungen auf die Diffusion von thermischen Neutronen in Stickstoff*. Zur Unters. des Einfl. der molekularen Bindungen von  $\text{N}_2$  auf die Diffusion von therm. Neutronen wird der Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit von der Phase des  $\text{N}_2$  untersucht. Dafür ergibt sich eine Verminderung um  $13\%$  bei fl.  $\text{N}_2$ , eine Vergrößerung um  $9\%$  beim festen  $\text{N}_2$  ( $35,4^\circ \text{ K}$ ). Für die Gasphase wurde  $\sigma$  zu  $11,1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  in Übereinstimmung mit anderen Messungen bestimmt. Das entspricht einem Diffusionsquerschnitt für den freien, ruhenden N-Kern von  $10,5 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$ . (Helv. physica Acta 19. 493—502. 1946. Zürich, E.P.F., Inst. de Phys.) HEINSOHN. 90

Foster C. Nix und George F. Clement, *Untersuchungen über die Streuung thermischer Neutronen in Metallen*. (Vgl. NIX u. Mitarbeiter, C. 1942. I. 315.) Neutronen einer Ra-Be-Quelle werden durch ein Pb-Rohr mit Cd-Auskleidung gebündelt, treffen auf eine Streufolie aus polykristallinem Cu oder Fe u. nach einem weiteren Kollimator auf eine  $\text{BF}_3$ -Ionisationskammer. Die Metalle lagen in verschied. Korngrößen mit statist. Orientierung der Körner vor, die durch Erhitzen im Vakuum erzeugt wurden. Die relative Durchlässigkeit dieser Präpp. ist größer als bei einem kalt verarbeiteten Präparat. Der totale Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  für langsame Neutronen nimmt bei Cu exponentiell mit wachsender Korngröße ab; für Fe ist  $\sigma$  kleiner bei größeren Körnern. (Physic. Rev. [2] 68. 159—62. 1. u. 15/10. 1945. New York, N.Y., Bell Telephone Labors.) G. HERRMANN. 90

Motoharu Kimura und Ryukiti Hashiguti, *Über die Streuung thermischer Neutronen durch Festkörper*. 3. Mitt. Die Wirkung der thermischen Belastung bei der



*Streuung von Neutronen durch Quarz.* Der Wirkungsquerschnitt für die Streuung therm. Neutronen durch Quarzplatten nimmt zu, wenn diese inhomogen erhitzt werden. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 41. Nr. 1140/42, Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 22. 37. Aug. 1943. [Orig.: engl.]

WIEDEMANN. 90

**Usaka Kakinuma**, *Eine Theorie der Struktur des Elektrons.* Klass. Elektronentheorie, in der das Elektron eine kugelsymmetr. Struktur mit einem innersten Kern von  $e\sqrt{f/c^2} \sqrt{4\pi\epsilon_0} = 2,6 \cdot 10^{-30}$  cm Radius ( $f$  ist hierbei die Gravitationskonstante) besitzt, in dem Elektronenladung u. -maße konzentriert sind. In einem äußeren Bereich, der außerhalb des Elektronenradius  $e^2/8\pi\epsilon_0 m_0 c^2 = 1,4 \cdot 10^{-13}$  cm liegt, herrscht das klass. elektromagnet. Feld. Das Elektron wird in einem „idealen“ u. in einem „stationären“ Zustand behandelt. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1062. 137—47. Nov. 1941. Tokyo. Inst. of Phys. and Chem. Res.)

LENZ. 90

**Wolfgang K. H. Panofsky, Alex E. S. Green, und Jesse W. M. DuMond**, *Eine Präzisionsbestimmung von  $h/e$  mittels des kurzwelligen Endes des kontinuierlichen Röntgenspektrums bei 20 keV.* Die Best. von  $h/e$  aus dem kurzwelligen Ende des kontinuierlichen Röntgenspektr. erfolgte nach der Isochromaten-Meth., bei der ein Röntgenstrahl monochromatisiert wird u. die Intensität als Funktion der an die Röhre angelegten Spannung gemessen wird. Die Verbesserungen bestanden 1.) in einer Erhöhung der Primärintensität, der Strom betrug 100 mA, 2.) in einer Reinigung der Target im Vakuum mittels einer Stahlbürste, 3.) in der Verwendung eines Spektrometers aus 2 Calcit-Kristallen mit hohem Auflösungsvermögen, 4.) Verwendung eines Satzes von 2 Folien mit verschied. Atomgewicht u. einer durch die Absorption bei bestimmten Wellenlängen gegebenen Dicke, 5.) Messung der angelegten Spannung mittels eines Spannungsteilers u. einer Potentiometer-Anordnung. Zur Messung der Röntgenstrahlenintensität diente eine mit  $\text{CH}_2\text{Br}$  gefüllte Ionisationskammer. Die Messungen ergaben  $h/e = 1,3786 \pm 0,0002 \cdot 10^{-17}$  erg sec/el. st. E. Die Fehler u. die Korrektur für die Austrittsarbeit werden diskutiert. Das Resultat wird mit den Messungen anderer atomarer Konstanten verglichen. (Physic. Rev. [2] 62. 214—28. 301. 1/15. 9. 1942. Pasadena, California Inst. of Technol., Norman Bridge Labor. of Physics.)

WIEDEMANN. 90

**Antonio Borsellino und Aldo Ghizzetti**, *Erzeugung von Elektronenpaaren durch  $\gamma$ -Strahlen im Feld eines Elektrons.* Der Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung von Elektronenpaaren durch ein  $\gamma$ -Quant im Felde eines Elektrons u. die Winkelverteilung wird ermittelt, der totale ergibt sich zu  $Q(\alpha) = (e^2/mc^2)\Gamma\alpha/137$ , die Funktion  $I/\alpha$  wurde numer. ermittelt, sie steigt von 0 bei  $\alpha = 4$  auf 7,15 bei  $\alpha = 100$  u. nähert sich asymptot. dem Ausdruck  $28 \log(2\alpha)/9 - 18/227$ , dem gleichen wie für den Fall des Kerns. Der Anteil der Atomelektronen an der Paarzeugung erreicht also nicht  $1/2$  des Anteils des Kerns u. kann vernachlässigt werden. (Ric. sci. Ricostruzione 16. 625—27. Mai/Juni 1946. Mailand, Politecnico, Ist. di Fis.; Rom, Ist. Naz. per le Appl. del Calcolo.)

WIEDEMANN. 90

**S. K. Chakrabarty**, *Die Abschirmungswirkung auf die Bremsstrahlung und den Paarbildungsprozeß und ihr Einfluß auf die Kaskadentheorie.* Unter Verwendung der Wirkungsquerschnitte der Paarbildungs- u. Bremsstrahlungsprozesse werden die Anzahl der Kaskadenelektronen u. -positronen in verschied. Substanzen in jeder Tiefe sowie die Energiespektren solcher Teilchen erhalten. Die Ergebnisse zeigen die Abhängigkeit der Kaskade von der Art der Substanz, in der der Schauer erzeugt wird. (Proc. nat. Inst. Sci. India 9. 323—35. 1943. Calcutta, Univ., Dep. of Appl. Math.)

GERHARD SCHMIDT. 90

**W. Bothe und Ho Zah-wei**, *Die Einzelstreuung und die Vernichtung schneller Positronen.* Mittels einer Nebelkammer mit 1,9 at Anfangs- u. 1,4 at Enddruck im Magnetfeld von 900 Gauß wurden Verss. am K- u. Positionenstrahler  $^{52}\text{Mn}$  ausgeführt. Für Stöße zwischen Positronen u. Elektronen betrug die Länge der Positronenbahnen 170 m, das Energiespektrum erstreckte sich von 25—800 keV. Die Häufigkeit der relativen Energieverluste entspricht der theoret. Erwartung, hohe Energieverluste sind verhältnismäßig häufig. 3 Fälle der Vernichtung schneller Positronen wurden festgestellt mit Energien der Teilchen von 92, 245 u. 352 keV. 134 Fälle von Stößen zwischen Positronen u. Kernen mit starker Ablenkung wurden hinsichtlich der Verteilung der Energieänderungen ausgewertet. (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1946. 59—61. Kaiser-Wilhelm-Inst. für mediz. Forschung, Inst. für Physik.)

WIEDEMANN. 90

**Res Jost**, *Zur Ladungsabhängigkeit der Kernkräfte in der Vektormesonentheorie ohne neutrale Mesonen*. Theoret. Unters. über die Kernkräfte zwischen zwei Nucleonen im <sup>1</sup>S-Zustand unter Zugrundelegung einer Vektor- (oder Pseudoskalar-) Mesontheorie für den Fall starker Kopplung. Die sich hierbei ergebende Ladungsabhängigkeit ist viel zu stark, um mit der Erfahrung vereinbar zu sein. Die Theorie, die nur geladene Mesonen berücksichtigt, versagt daher auch für den Fall starker Kopplung. (Helv. physica Acta 19. 113—36. 1946. Zürich, Univ., Physikal. Inst.) LENZ. 90

**Markus Fierz**, *Über die Wechselwirkung zweier Nucleonen in der Mesontheorie*. Theoret. Unters. der von WENTZEL (C. 1944. I. 922. 1065.) gegebenen HAMILTON-funktion zweier Nucleonen in der symmetr. Mesontheorie bei starker Kopplung. (Helv. physica Acta 17. 181—94. 1944. Basel, Physikal. Anstalt u. Mathemat.-physikal. Seminar.) SPEER. 90

**Markus Fierz**, *Zur Spin-Bahnkoppelung zweier Nucleonen in der Mesontheorie*. (Vgl. vorst. Ref.) Berechnung der der Tensorkraft entsprechenden Matrix. Die für den Deuteron-Grundzustand maßgebenden Matrixelemente werden explizit angegeben; ebenso die für die Berechnung des Quadrupolmomentes notwendigen Matrixelemente. (Helv. physica Acta 18. 158—66. 1945.) SPEER. 90

**G. Wentzel**, *Anisotropie der Proton-Neutron-Streuung und symmetrische Mesontheorie*. Es wird die Frage untersucht, ob die Anziehung durch die P-Kräfte, wie sie aus der Anwendung der abgeänderten symmetr. Mesontheorie auf das 2 Nucleon-Problem folgt, quantitativ ausreicht, um die von AMALDI u. anderen Autoren beobachtete Anisotropie der p-n-Streuung zu erklären. Für die Neutronenenergie von 15 MeV ist die Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment recht gut. (Helv. physica Acta 18. 430—46. 31/8. 1945. Zürich, Univ., Physik. Inst.) E. W. HAAS. 90

**S. Flügge**, *Eine Bemerkung zur Theorie des Mesonfeldes*. Während in der üblichen Theorie der durch ein Mesonfeld vermittelten Kernkräfte die Quellen des Mesonfeldes — die Nucleonen — stets DIRAC'sch  $\delta$ -funktionsartig verteilt angenommen werden, zeigt Vf. eine einfache Meth. zur Ableitung der Kernkräfte bei kontinuierlich verteilten Quellen  $\rho$ . In der skalaren Theorie ist  $\rho$  c-Zahl, so daß sich die Kräfte in Abhängigkeit von der Dichteverteilung ohne weitere Schwierigkeiten berechnen lassen. Für die Energie eines Kerns ergibt sich auf diese Art  $W = -2\pi \cdot \frac{\sigma^2}{\mu^2} V$  ( $V$  = Kernvolumen). Daß hier die D. quadrat. eingeht, hat seinen Grund darin, daß die skalaren Mesonkräfte keinen Sättigungscharakter zeigen. Bei geladenen Mesonen hätte man statt der c-Zahl einen der Austauschkraft entsprechenden Operator zu wählen. (Ann. Physik [5] 43. 573—77. 31/8. 1944.)

TOUSCHEK. 90

**Edward Gerjuoy und Julian Schwinger**, *Über Tensorkräfte und die Theorie der leichten Kerne*. Inhaltlich ident. mit der C. 1942. I. 453 referierten Arbeit. Eine Verbesserung der radialen Abhängigkeit der Vergleichsfunktionen, die in der dort durchgeführten Variationsmeth. verwandt wird, liefert zwar für <sup>2</sup>H, nicht aber für <sup>3</sup>H u. <sup>4</sup>He wesentliche Vorteile. Hieraus wird geschlossen, daß die Annahme von gewöhnlichen u. Tensorkräften gleicher Reichweite, die sich für das <sup>2</sup>H so gut bewährt hatte (RARITA u. SCHWINGER, C. 1941. II. 1476 u. 2173) zur Beschreibung der Eigg. von <sup>3</sup>H u. <sup>4</sup>He weniger geeignet ist. (Physic. Rev. [2] 61. 138—46. 1/15. 2. 1942. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Physics.) LENZ. 95

**Ralph E. Williamson**, *Die Wellenfunktion des negativen Wasserstoff-Ions*. Mit Hilfe der HYLLERAS-Meth. wird die Wellenfunktion des negativen Wasserstoffions abgeleitet u. ihre Brauchbarkeit überprüft. (Physic. Rev. [2] 62. 538—39. 1. u. 15/12. 1942.) GOUBEAU. 95

**Louis R. Henrich**, *Die Polarisierbarkeit des H<sup>-</sup>*. (Vgl. vorst. Ref.) Mit Hilfe der Wellenfunktion (vgl. vorst. Ref.) wird die Polarisierbarkeit von H<sup>-</sup> zu  $14,63 \cdot 10^{24}$  in c. g. s. Einheiten berechnet. (Physic. Rev. [2] 62. 545—47. 1. u. 15/12. 1942.) GOUBEAU. 95

**Mu-Hsien Wang**, *Berechnung der Bindungsenergie des Deuterons und der Neutron-Proton-Streuung mit einem neuen Potential*. (Vgl. C. 1946. I. 2002.) Mit Kernpotentialen der Form  $V = -Ae^{k/r}$  oder  $V = -(B/r)e^{k/r}$  mit  $k = \hbar/mc = 3,84 \cdot 10^{-11}$  an, konnten befriedigende Werte für die Bindungsenergie des Deuterons u. der Wirkungsquerschnitt der Neutron-Proton-Streuung erhalten werden, wenn das



Potential bei Null abgeschnitten wurde. (Physic. Rev. [2] 68. 163—66. 1. u. 15/10. 1945. Kweichow, Meilan, China, Nat. Univ. of Chekiang, Dep. of Physics.)

WIEDEMANN. 95

G. Wentzel, *Zum Deuteronproblem*. 2. Mitt. (1. vgl. FIERZ u. WENTZEL, C. 1946. II. 999.) Vf. untersucht diejenigen Deuteron-Zustände, bei denen entweder der Spin  $J$  oder der isotope Spin  $K$  null ist. Unter ihnen erweisen sich ein  $S$ -Zustand mit  $K = 0, J = 1$  u. ein solcher mit  $J = 0, K = 1$  als die energet. tiefsten Zustände. Da die beiden tiefsten Zustände mit den bekannten Deuteron-Zuständen  $^3S$  u.  $^1S$  identifiziert werden können, entspricht die Theorie in dieser Hinsicht der Erfahrung. (Helv. physica Acta 17. 252—72. 1944. Zürich, Univ., Physik. Inst.)

GERHARD SCHMIDT. 95

W. E. Duncanson und C. A. Coulson, *Atomische Wellenfunktionen für die Grundzustände der Elemente Li bis Ne*. Es werden Wellenfunktionen für die Grundzustände der Atome Li bis Ne gegeben. Sie sind von der einfachen analyt. Form, wie von MORSE, YOUNG u. HAURWITZ vorgeschlagen (C. 1936. I. 2030.) Einige Fehler bei diesen Autoren werden korrigiert. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, Sect. A 62. 37—39. 1944. London, Univ. Coll., Dundee, Univ. Coll.)

v. HARLEM. 95

H. Adolf S. Eriksson, *Eine Methode zur angenäherten Berechnung von Eigenwerten als Nullstellen einer Determinante. Anwendung auf das  $Li^+$ -Ion im Grundzustand*. Die Funktion  $U$  wird nach einem Orthogonalsyst. entwickelt. Der Eigenwert  $\epsilon$  ist sodann in den Koeff. eines homogenen Gleichungssystems für die Entwicklungskoeff. enthalten. Bricht man die Entw. nach einem Glied  $N$  ab, so erhält man demgemäß für  $\epsilon$  eine Gleichung  $N$ -ten Grades. Das Verf. wird durch rekurrende Aufstellung eines neuen Orthogonalsystems erleichtert. Die Meth. wird zur Berechnung der Energie des  $Li^+$ -Ions benützt. Nach 13 Schritten kann bereits für die 6. Stelle garantiert werden. Die Einzelschritte lassen sich verhältnismäßig leicht durchführen, da gewisse Rechenoperationen auf der Maschine zusammengezogen werden können. (Ark. Mat., Astronomi Fysik, Ser. B. 30. Nr. 6. 1—8. 5/4. 1944.)

TOUSCHEK. 95

T. C. Hardy und S. Millman, *Strahlungsfrequenz-Spektrum von Indium. Kernspin von  $^{113}In$* . Mit Hilfe der Atomstrahlmethoden haben Vf. das Spektr. von  $In$  im Grundzustand erforscht. Für  $^{113}In$  u.  $^{115}In$  wurden im Magnetfeld (3000 bis 7000 Gauß) die durch die Übergänge  $\Delta F = 0; \Delta m = \pm 1$  charakterisierter Linien beobachtet. Für den Spin von  $^{113}In$  ergibt sich hieraus der Wert  $9/2$ . Das Verhältnis der hyperfeinen Trennung der Grundzustände von  $^{115}In$  u.  $^{113}In$  wurde zu  $1,00224 \pm 0,0001$  gefunden. (Physic. Rev. [2] 61. 459—65. 1/15. 4. 1942. New York, N. Y., City College u. Columbia Univ. u. Flushing, N. Y., Queen's College.)

LIERMANN. 95

E. B. Hales und E. B. Jordan, *Das Beta-Spektrum des  $^{124}Antimons$* . Bei Beschuß von Sb mit Deuteronen entstehen durch  $(d, p)$  Prozesse die Isotopen  $^{122}Sb$  ( $t_h = 61$  Std.) u.  $^{124}Sb$  ( $t_h = 60$  Tage) sowie durch  $(d, n) -$  u.  $(d, 2n) -$  Rk. einige Te-Isotope. Das  $\beta$ -Spektrum einer  $30 \text{ mg/cm}^2$  Quelle wurde untersucht, es fiel mit der Halbwertszeit von 60 Std. ab. Die beiden Komponenten hatten maximale Energien von  $0,74 \pm 0,03 \text{ MeV}$  u.  $2,45 \pm 0,07 \text{ MeV}$ , die Differenz entspricht der bekannten harten  $\gamma$ -Linie des  $^{124}Sb$ . Zwei innere Konversionslinien von 0,23 u. 0,61 MeV werden der Te-Fraktion zugeschrieben. (Physic. Rev. [2] 62. 553—54. 1. u. 15/12. 1942. Urbana, Univ. of Illinois.)

WIEDEMANN. 95

W. Y. Chang,  *$\alpha$ -Spektren niedriger Energie und Mechanismus des  $\alpha$ -Zerfalls*. Bei der Unters. der  $\alpha$ -Teilchen von Ra wurde eine Linie bei 4,615 MeV, die der von ROSENBLUM entspricht, u. 5 vorher unbekannte Linien im Bereich von 0,5 . . . 0,9 MeV unterhalb der Hauptlinie gefunden. Setzt man die Intensität der Hauptlinie gleich 100000, dann sind die Intensitäten der anderen Linien 2500 bzw. 110 . . . 60. Ähnlich wie beim Po ist auch hier die gewöhnliche  $\alpha$ -Zerfallstheorie in ausgesprochenem Widerspruch mit den Experimenten. Dieser Widerspruch läßt sich beseitigen, wenn man annimmt, daß das herauskommende Teilchen beim Verlassen des Kernes in starke Wechselwirkung mit dem Kernrest tritt u. diesem dabei einen Teil seiner kinet. Energie mitgibt, die dann zu Schwingungsenergie des Kernrestes wird. (Physic. Rev. [2] 69. 254. 1/15. 3. 1946. Princeton Univ.)

E. REUBER. 103

F. G. Houtermans, *Über den  $(n, 2n)$ -Prozeß am Beryllium mit Neutronen einer  $(Po \alpha + Be)$ -Quelle*. Eine  $Po \alpha + Be$ -Quelle von 500 m Curie befand sich in einer Quarzhohlkugel von 8 cm Durchmesser. Die Neutronenergiebigkeit wurde im umgebenden Wasservol. mittels Au-Indikatoren bestimmt. Aus dem Verhältnis mit  $Be$ -Füllung in der Hohlkugel u. ohne wurde der Vermehrungsfaktor für den  $(n, 2n)$ -

Prozeß zu  $1,62 \pm 0,16$  erhalten. Hieraus berechnet sich ein Wirkungsquerschnitt von  $3,6 \pm 1,0 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Dieser abnorm hohe Wert am  $^9\text{Be}$  wird diskutiert u. mit anderen Ergebnissen verglichen, die Fehlermöglichkeiten werden erörtert. (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1946. 52—54. Göttingen.)

WIEDEMANN. 103

**M. D. Kamen**, *Radioaktiver Schwefel durch Aktivierung der Chlor-Isotopen mit Neutronen*. 10 mg Proben von  $\text{AgCl}$  verschiedener Isotopenzusammensetzung des Cl wurden 4 Monate mit Neutronen des 60 in. Cyclotrons bestrahlt. S als Träger wurde in verschied. Valenzzuständen zugegeben u. chem. Trennungen durchgeführt. Es ergab sich, daß die 88 Tage Aktivität dem  $^{35}\text{S}$  zuzuschreiben ist, der durch (n, p)-Reaktion aus  $^{35}\text{Cl}$  entsteht. (Physic. Rev. [2] 62. 303. 1/15. 9. 1942. Univ. of California, Radiation Labor.)

WIEDEMANN. 103

**W. Zünti und E. Bleuler**, *Über zwei Aktivitäten  $^{37}\text{S}$  und  $^{34}\text{P}$ , die durch schnelle Neutronen in Chlor induziert werden*. Bei der Bestrahlung von S mit schnellen Neutronen wird nach  $^{34}\text{S}$  (n, p) sowie bei der Einw. schneller Neutronen auf Cl nach  $^{37}\text{Cl}$  (n,  $\alpha$ ) das  $^{34}\text{P}$  (12,4 Sek.) erhalten.  $^{34}\text{P}$  hat komplexes  $\beta$ -Spektr., schwache  $\gamma$ -Strahlung,  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenzmessungen ergaben ein Teilspektr. mit 3,2 MeV-Grenzenergie, 90% der  $\beta$ -Strahlung führt direkt in den Grundzustand, die Ggw. einer längeren Periode wurde beobachtet. Die chem. abgetrennte Aktivität ergab  $^{37}\text{S}$  (Halbwertszeit  $5,04 \pm 0,02$  Min.,  $\gamma$ -Strahlung von 2,8 MeV u. komplexes  $\beta$ -Spektrum). (Helv. physica Acta 18. 263—65. 1945.)

GEHLEN-KELLER. 103

**Mario Ageno**, *Durch Beschuß mit schnellen Neutronen in Zirkonium ausgelöste Radioaktivität*. (Vgl. C. 1943. I. 2667.) Durch Beschuß von Zr mit Li + D-Neutronen mit maximal 14 MeV wurden verschied. Isotope gebildet, mit den bereits bekannten Halbwertszeiten 78 Std., 60,5 u. 3,5 Std. u. mit den neuen 22 Min., 3 Min. u. 5 Sek. Es wurde zum Nachweis eine Ionisationskammer von 3 Atm.  $\text{CO}_2$  benutzt u. für die kurzen Perioden ein GEIGERZÄHLER. Ferner wurden Aufnahmen in der WILSONKAMMER mit 790 u. 414 Gauß gemacht, um Aufschluß über das Vorzeichen u. die maximale Energie der Teilchen zu erhalten. (Gazz. chim. ital. 75. 54—61. Jan./März 1945. Rom, Ist. Sup. di Sanità, Labor. di fis.)

WIEDEMANN. 103

**Mario Ageno**, *Über die weichen Strahlungen des  $^{104}\text{Rh}$* .  $^{104}\text{Rh}$ , das durch Neutronenbestrahlung aus  $^{103}\text{Rh}$  erhalten wird, hat eine Halbwertszeit von 4,34 Min. ( $\beta$ -Übergang) u. eine von 41,8 Sek. (isomerer  $\gamma$ -Übergang). Vf. nahm die Absorptionskurve der weichen Elektronen in Al auf unter Verwendung eines Zählrohrs mit einem Al-Fenster von  $1,9 \text{ mg/cm}^2$ , einer Ni-Unterlage von 1 mm Dicke u. einer Quelle von  $2,3$ — $2,1 \text{ mg/cm}^2$ . Die Reichweite von  $7 \text{ mg/cm}^2$  Al entspricht einer Energie von etwa 70 keV, woraus sich für die  $\gamma$ -Strahlung rund 90 keV ergibt. Mittels eines Xe-Zählers (70 cm Hg Druck), der mit 20 mm Paraffin umgeben war, wurde die Absorption der  $\gamma$ - u. der Röntgenstrahlung in Al u. in Ag bestimmt, es ergab sich eine harte Strahlung von  $0,155 \text{ \AA}$  entsprechend 80 keV u. eine weichere von etwa  $0,6 \text{ \AA}$ . Durch Absorption der charakterist. Strahlung in Zr u. Mo wurde Ru als Quelle der Röntgenstrahlung ausgeschlossen u. Rh wahrscheinlicher gemacht als Pd. Der Koeffizient der inneren Umwandlung der  $\gamma$ -Strahlung wurde mittels der Ionisationskammer aus dem Vergleich der Zahl der „weichen“ zur Gesamtzahl der Elektronen u. unabhängig davon aus dem Verhältnis der  $\gamma$ -Quanten zur Zahl der charakterist. Röntgenquanten übereinstimmend zu rund 0,9 bestimmt. Vf. nimmt an, daß es sich um einen magnet. Quadrupolübergang handelt. (Gazz. chim. ital. 75. 34—53. Jan./März 1945. Rom, Ist. Sup. di Sanità, Labor. di fis.)

WIEDEMANN. 103

**H. Bradt, P. C. Gugelot, O. Huber, H. Medicus, P. Preiswerk und P. Scherrer**, *Die metastabilen Zustände der Silberkerne  $^{107}\text{Ag}$  und  $^{109}\text{Ag}$* . Mit einem  $\beta$ -Spektrographen wurde das Elektronenspektr. eines radioakt. Cd-Präp., das aus mit 6,5 MeV-Protonen bestrahltem Ag chem. abgetrennt war, zu verschied. Zeitpunkten gemessen u. deutlich getrennte Liniengruppen festgestellt. Es handelt sich um die K- u. L-Konversionslinien einer 93,3 keV-Strahlung des aus dem 6,7 Std.-Cd entstehenden  $\text{Ag}_I$  bzw. einer 88,4 keV-Strahlung des aus dem 158 Tage-Cd entstehenden  $\text{Ag}_{II}$ . Die Differenz der Anregungsenergien der beiden Ag-Isomeren beträgt  $5,1 \pm 0,2 \text{ keV}$ , die Halbwertszeiten  $44,3 \pm 0,2$  Sek. bzw.  $40,5 \pm 0,7$  Sek. die beiden stabilen Ag-Kerne  $^{107}\text{Ag}$  u.  $^{109}\text{Ag}$  besitzen demnach metastabile Zustände von fast gleicher Lebensdauer u. Anregungsenergie. (Helv. physica Acta 18. 256—58. 1945.)

GEHLEN-KELLER. 103



C. V. Kent und J. M. Cork, *Radioaktives Tellur aus Antimon*. Durch Deuteronenbeschuß von natürlichem Sb können die Te-Isotope 122, 124, 121 u. 123 erzeugt werden. Die abgetrennte Te-Fraktion liefert verschied. Strahlungen, eine Positronen-Strahlung wahrscheinlich von <sup>121</sup>Te, eine 30 Tage-Aktivität u. verschied.  $\gamma$ -Strahlen. Im  $\beta$ -Spektrometer treten die K-, L- u. M-Spitzen für zwei konvertierte  $\gamma$ -Strahlungen von 82,0 u. 88,3 keV auf. Beide zeigen die charakterist. K-L-M-Differenzen des Te u. sie müssen daher angeregten Zuständen von <sup>122</sup>Te u. <sup>124</sup>Te zugeordnet werden. Weitere  $\gamma$ -Strahlen haben Energien von 136, 157,3, 210,8 u. 615 keV. (Physic. Rev. [2] 62. 297. 1/15. 9. 1942.) F. W. KRÜGER. 103

Mario Alberto Rollier, *Gewinnung des nach langer Entwicklung vorhandenen aktiven Niederschlages aus Radiumsulfat*. Etwa  $\frac{1}{2}$  g Ra, das als RaSO<sub>4</sub> vorlag, wurde durch Schmelzen mit einer äquimolaren Mischung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in das Chlorid umgewandelt. Aus der salzsauren Lsg. von RaCl<sub>2</sub> wurde der akt. Nd., der sich innerhalb 5 Jahren angesammelt hatte u. RaD, RaE u. Po enthielt, mit H<sub>2</sub>S in Ggw. von Cu gefällt. Durch Mischung von RaCl<sub>2</sub> mit metall. Be wurde eine Neutronenquelle hergestellt. (Gazz. chim. ital. 75. 97—108. Juni/Juli 1945. Rom, Ist. Sup. die Sanità; Mailand, Politecn., Ist. di Chim. gen.) WIEDEMANN. 103

H. Bradt und P. Scherrer, *Der Zerfall des UZ und die UX<sub>2</sub>-UZ-Isomerie*. Mit Ta als Trägersubstanz wurde UZ von UX<sub>2</sub> abgetrennt u. eine Probe mit einer Intensität von 35000 Zerfällen je Sek. im magnet. Halbkreispektrographen untersucht. Die Messung des  $\beta$ -Spektrum mittels Koinzidenzen ergab ein weiches Partialspektrum mit  $E_{II} = 0,45 \pm 0,03$  MeV. Sein Verhältnis zu dem harten mit  $E_{II} = 1,2$  MeV beträgt 10:1. Die Energie der  $\gamma$ -Strahlung wurde aus der Absorption der in Al ausgelösten COMPTON-Elektronen zu rund 0,8 MeV bestimmt.  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenzmessungen zeigten, daß pro Zerfall  $1,8 \pm 0,2$   $\gamma$ -Quanten emittiert werden, eine Richtungskorrelation konnte zwischen ihnen nicht festgestellt werden. Absorptionsmessungen der UZ- $\beta$ -Strahlung ergaben sehr viele äußerst weiche Elektronen, ein Partialspektrum, das noch weicher als I wäre, ist jedoch unwahrscheinlich. Durch Messung der relativen Intensität der UZ u. UX<sub>2</sub> $\gamma$ -Strahlung wurde das Verzweigungsverhältnis UX<sub>2</sub>  $\rightarrow$  UZ zu UX<sub>2</sub>  $\rightarrow$  U<sub>II</sub> zu 0,12% bestimmt in Übereinstimmung mit dem Literaturwert von 0,15%. Das Termschema wird diskutiert, UZ ist der Grundzustand des <sup>234</sup>Pa, UX<sub>2</sub> der angeregte metastabile. Die gesamte Energiedifferenz zwischen UZ u. U<sub>II</sub> beträgt rund 2,0 MeV. Im  $\beta$ -Spektrum von UX<sub>2</sub> konnten zwei sehr schwache  $\beta$ -Linien von 372 u. 387 keV nachgewiesen werden, die als L- u. M-Konversionslinien der  $0,394 \pm 0,005$  MeV  $\gamma$ -Strahlung angesehen werden, die zum UZ führt. Die  $\gamma$ -Lebensdauer paßt gut zum Drehimpulsunterschied von 5 u. zur Energiedifferenz. (Helv. physica Acta 18. 260—62. 16/7. 405—29. 31/8. 1945. Zürich, ETH, Physikal. Inst.) WIEDEMANN. 103

Karl K. Darrow, *Kernspaltung*. Kurzer Überblick. (Smithsonian Instn. Publ., Rep. 1940. 155—59, ausgeg. 1941.) GEHLEN-KELLER. 103

H. G. Thode und F. O. Walking, *Füllkörper und die Trennung von Isotopen*. Als hochwirksames Füllkörpermaterial für Destillationskolonnen wird gemahlener Schiefer bestimmter Korngröße vorgeschlagen. Testvers. von Wasserdestillationen zeigen die Brauchbarkeit für Isotopentrennung. (Canad. J. Res., Sect. B. 20. 61—68. April 1942. Hamilton, Ont., Mc Master Univ., Chem. Dep.) WALTRAUD SCHÄFER. 104

Ernest O. Lawrence, *Die neuen Forschungsbereiche im Atom*. Vortrag. Behandelt werden künstliche Radioaktivität, Tracermeth., Autoradiographie, therapeut. Anwendung künstlicher Isotope, Atomkernenergiegewinnung u. Cyclotron. (Smithsonian Instn. Publ., Rep. 1941. 163—73. Berkeley, Calif., Univ. of California.) GERHARD SCHMIDT. 106

Hertha Wambacher, *Künstlich radioaktive Indikatoren in der Metallurgie, Chemie und Biologie*. Übersicht über die Bedeutung der Anwendung markierter Atome für Chemie u. Medizin, die physikal. Grundlagen, die Gewinnung von radioakt. Isotopen, die Anwendung der künstlich radioakt. Stoffe in der Metallurgie, physikal. Chemie, analyt. Chemie, Strahlentherapie, Biologie, die techn. Möglichkeiten zur Erzeugung künstlich radioakt. Isotope u. die Anwendung u. Herst. von stabilen Isotopen. (Wiener Chemiker-Ztg. 47. 98—112. Mai, 122—35. Juni 1944. Wien, Univ., 2. Physikal. Inst.) WESLEY. 106

A. H. W. Aten jr. und F. A. Heyn, *Die Anwendung von Isotopen als Indikatoren*. Überblick. (Philips' techn. Rdsch. 8. 296—304. Okt. 1946.) GOTTFRIED. 106

**Michael J. McGuinness, jr. und Harry Essex, Der Effekt starker elektrischer Felder auf die radiochemische Zersetzung von gasförmigem Ammoniak.** Bei der Bestrahlung von  $\text{NH}_3$  mit  $\alpha$ -Strahlen tritt Ionisierung u. anschließend Rekombination, vielfach zu anderen Verbb. ein, im Endeffekt also eine Zers. des  $\text{NH}_3$ . Durch Anlagerung eines starken elektr. Feldes werden die Ionen abgeleitet u. ihre Rekombination verhindert. In Ergänzung zu den früheren Verss. bei höheren Drucken (vgl. SMITH u. ESSEX, C. 1939. I. 9.) werden die Verss. nunmehr bei 25° u. nur 200 mm Druck ausgeführt. Auch ohne Anlegung eines elektr. Feldes findet hier die Zers. nicht mehr durch Rekombination, sondern zu 100% nach einem anderen Mechanismus statt. Bei 30° u. 620 mm beträgt die Ionenausbeute 1,37, der Anteil der Rekombination hier etwa 0,4. Die mit zunehmender Feldstärke zunehmende Ausbeute an Ionen wird wahrscheinlich durch Kollision der Elektronen mit  $\text{NH}_3$  verursacht, bei der aber im allg. keine Elektronenanlagerung erfolgt. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1908 bis 1911. Aug. 1942. Syracuse, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. 108

**Jean Loiseleur, Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf Schwefelwasserstoff.** Aus wss.  $\text{H}_2\text{S}$ -Lsgg. wird durch Röntgenstrahlen (durch Al filtrierte  $\text{Mo K}\alpha$ ) in einer Dosis von 60000 r u. mehr S ausgefällt, der jodometr. oder turbidimetr. bestimmt werden kann. Seine Menge nimmt mit wachsender  $\text{H}_2\text{S}$ -Konz. zu; er ist bei sehr geringer  $\text{H}_2\text{S}$ -Konz. kolloidal suspendiert, bei höherer Konz. ein schnell absetzender Nd., der in Abwesenheit von  $\text{H}_2\text{S}$  im bestrahlten W. vorhandene  $\text{H}_2\text{O}_2$  sinkt schnell auf 0 bei  $\text{H}_2\text{S}$ -Konz. von ca.  $4 \cdot 10^{-3}$ , wahrscheinlich infolge gegenseitiger Zers. von naszierendem  $\text{H}_2\text{O}_2$  u.  $\text{H}_2\text{S}$ , so daß neben dem durch Bestrahlung entstandenen noch S aus dieser Rk. herrühren dürfte. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 215. 536 bis 537. Dez. 1942.) v. DECHEND. 108

**J. M. Cork, Bemerkung zur induzierten Färbung in Diamanten.** Die früher (C. 1946. II. 1661.) mitgeteilte Ansicht, daß bei der Bestrahlung von Diamanten mit Deuteronen der Farbumschlag von bernsteingelb nach grün sich über den gesamten Kristall erstreckt, wird zugunsten einer Umfärbung nur innerhalb der Eindringtiefe der Neutronen geändert. (Physic. Rev. [2] 62. 494. 1.—15/11. 1942. Ann Arbor, Mich., Univ.) RUMPF. 108

**V. Santholzer, Die physikalischen Grundlagen der Freisetzung der Atomenergie.** Kurzer Überblick über das Problem der Freisetzung der Atomenergie, bes. vom physikal. Standpunkt aus. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 163—64. 10/7. 1946.) GEDSCHILD. 110

**Donald W. Kerst, Methode der anwachsenden Betatron-Energie.** (Physic. Rev. [2] 68. 233—34. 1./15. 11. 1945. Urbana, Ill., Univ., Phys. Dep.) v. HARLEM. 112

**D. W. Kerst, Ein 20 MeV-Betatron oder Induktionsbeschleuniger.** Die jetzt in der Universität von Illinois benutzte Elektronenschleuder liefert Elektronen bis zu 20 MeV und ist eine verbesserte Ausführung der Anordnung für 2,3 MeV-Elektronen des Verfassers. Die Elektronenschleuder hat einen Magnetpol von etwa 48 cm Durchmesser und ein Gewicht von 3,5 Tonnen. Die Röntgenstrahlleistung im zentralen Elektronenstrahl beträgt in 1 m Abstand vom Quellpunkt 16 r/Min. Die besondere Verbesserung besteht in der elektromagnet. gesteuerten Ausdehnung des Gleichgewichtskreises („Sollkreises“), der so eingerichtet werden kann, daß die Elektronen zur richtigen Zeit mit der gewünschten Energie die Austrittsstelle treffen. Die Konstruktion des „Injektors“ erlaubt, die Elektronen tangential in das Führungsfeld einzuschießen, das sie auf die Kreisbahn zwingt. (Rev. sci. Instruments 13. 387—94. Sept. 1942.) H. LORENZ. 112

**E. S. Akeley, Über die Berechnung eines Hohlraumes für einen linearen Elektronenbeschleuniger.** Es wird die Differentialgleichung für die Oberfläche des Hohlraumes für einen Elektronenbeschleuniger aufgestellt. Ihre Unters. erfolgte für 4 Fälle, die verschied. Schwingungszustände ergeben. In zwei Fällen werden un-symmetr. u. alternierende Hohlraumformen gefunden. (Physic. Rev. [2] 69. 265. 1./15. 3. 1946. Purdue Univ.) E. REUBER. 112

**John P. Blewett, Strahlungsverluste in Elektronenbeschleunigern auf induktiver Grundlage.** VI. diskutiert die Frage, ob durch das Auftreten von Strahlungsverlusten auf Grund der hohen Radialbeschleunigungen bei Elektronenbeschleunigern auf induktiver Grundlage der Anwendungsbereich bei Geräten über 100 MeV beschränkt wird. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an einem 100 MeV-Gerät, die Strahlung selbst wurde noch nicht beobachtet. (Physic. Rev. [2] 68. 87—95. 1./15. 2. 1946. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.) v. HARLEM. 112



**L. J. Haworth und F. N. Gillette**, *Ein Geschwindigkeitsspektrometer für langsame Neutronen*. Es wird eine nach dem Prinzip der Flugzeitmeth. arbeitende App. beschrieben, mit der aus einem Schwarm von Neutronen kontinuierlicher Verteilung diejenigen mit Energien in bestimmten schmalen Bereichen untersucht werden können. Der Energiebereich der Neutronen erstreckt sich hierbei von 0,004 bis 1,0 eV. (Physic. Rev. [2] 69. 254. 1./15. 3. 1946. Univ. of Illinois.)

E. REUBER. 112

**J. H. Manley, F. B. Berger und F. N. Gillette**, *Experimente mit einem Geschwindigkeitsspektrometer für langsame Neutronen*. Es wurden mit der im vorst. Ref. beschriebenen App. die relativen Anzahlen therm. Neutronen von Paraffinquellen von 300° K bzw. 200° K bzw. 135° K bestimmt. Die relative Häufigkeit der langsameren Neutronen nimmt mit abnehmender Temp. zu. Die Geschwindigkeitsverteilungskurve wurde für 300° K ermittelt. Durch Messung der zeitlichen Verteilung der Neutronen im Detektor mit u. ohne Absorber im Strahlengang wurde der totale Querschnitt von Hg u. Mn als Funktion der Neutronengeschwindigkeit erhalten. Der Einfangquerschnitt für Neutronen von 0,004—1 eV-Energie ändert sich bei diesen beiden Elementen entgegengesetzt zu der Neutronengeschwindigkeit. Für Hg ist  $\sigma = 1180/\sqrt{v} \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  ( $v$  in km/s); für Mn ist die Konstante 24,7. (Physic. Rev. [2] 69. 254. 1./15. 3. 1946.)

E. REUBER. 112

**E. Baldinger, W. Hälgl, P. Huber und A. Stebler**, *Untersuchungen an einem linearen Verstärker*. Linearer Verstärker (Frequenzbereich 10 bis 8000 Hz), der zur Unters. von Kernumwandlungen zusammen mit einer Ionisationskammer u. einem Eichgerät gebaut wurde. Techn. Einzelheiten u. Eichpulse mit einer Influenzladung von  $2,05 \cdot 10^{-16}$  Coulomb entsprechend einem mittleren Energieverlust von 35 eV pro Ionenpaar, das einer Teilchenenergie von 44,8 KeV entspricht, werden angeben. (Helv. physica Acta 19. 423—25. 1946. Basel.)

HEINSOHN. 112

**Jörgen Koch**, *Eine Vorrichtung zur Erzeugung von Ionenstrahlen, die in bezug auf Masse und Energie homogen sind*. Um eine gute Fokussierung der im Massenspektrographen erhaltenen verschied. Ionenstrahlen zu erreichen, müssen sowohl das magnetische Ablenkkfeld als auch die Beschleunigungsspannung extrem konstant sein. Bes. letzteres bereitet im allgem. Schwierigkeiten. Vf. beschreibt eine App., mit der man in vielen Fällen die Hochspannungsstabilisierung sparen kann. Das Prinzip besteht darin, daß die auf ca. 70 kV beschleunigten Ionen vor Eintritt in das Magnetfeld durch einen Ablenkkondensator fliegen, dessen eine Platte geerdet ist, während das Potential der anderen proportional der Beschleunigungsspannung ist. Dadurch wird bewirkt, daß die Ionen bei Schwankungen der Beschleunigungsspannung das Magnetfeld auf verschied. Bahnen durchlaufen u. in einem Punkte  $F$  hinter dem Magnetfeld fokussiert werden. (Physic. Rev. [2] 69. 238. 1./15. 3. 1946. Kopenhagen, Univ. of Kopenhagen, Inst. f. theoret. Phys.)

E. REUBER. 112

**A. Theodore Forrester und Wilfrid B. Whalley**, *Panorama-Massenspektrometerbeobachtung*. Um die Massenspektrometerbeobachtung zu erleichtern, wurde ein Niederfrequenzprüfsystem benutzt, welches es gestattet, die Massenstromkurven auf der Fläche einer Oszilloskoprhöhre zu erhalten. Das Prinzip ist das folgende: Die Energie der Ionen wird periodisch variiert und der Ionenstrom läuft über einen hohen Widerstand; die hervorgerufene Spannung wird an die vertikalen Platten eines Oszilloskops angelegt. Die resultierende Oszilloskopspur ist die Stromspannungscharakteristik des Ionenkollektors. Die maximale Empfindlichkeit, die erreicht wurde, beträgt  $5 \cdot 10^{-14}$  Ampère pro cm-Ablenkung. Der Vorteil der Methode liegt darin, daß sie auch bei sehr niedrigen Geschwindigkeiten der Ionen verwandt werden kann. (Rev. sci. Instruments 17. 549—52. Dez. 1946.)

FALKENHAGEN. 112

**S. H. Neddermeyer**, *Die Messung extrem kurzer Zeitunterschiede*. Auf einer Interferenzleitung kann die Stelle der Überlagerung elektromagnet. Impulse mit einem Detektor auf ca.  $\pm 0,5$  cm genau festgestellt werden, so daß sich die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Impulsen auf ca.  $\pm 3 \cdot 10^{-11}$  Sek. genau bestimmen lassen. (Physic. Rev. [2] 69. 702. 1./15. 6. 1946.)

KLEIN. 112

**H. G. Stever**, *Unabhängigkeit der Ladung vom Stromkreis bei schnellen Zählerimpulsen*. (Vgl. C. 1942. I. 1663.) Für verschied. Widerstands- u. Spannungswerte wurde die Ladung eines Impulses gemessen, die sich bei fester Spannung mit dem Widerstand nicht änderte. Die Ladung nimmt mit der Überspannung linear zu. Durch Variation des Widerstands ( $R$ ) u. der Drahtkapazität ( $C$ ), wobei  $R \cdot C$  konstant gehalten wurde, konnte die Unabhängigkeit der Ladung gezeigt werden.

Die Strahlungsimpulse ändern sich linear mit  $1/C$  u. ergeben die Unabhängigkeit der Ladung in bezug auf die Kapazität. (Physic. Rev. [2] 60. 160. 15/7. 1941. California Inst. of Technol.) STEIL. 112

**Kenneth Greisen und Norris Nereson, Unwirksamkeit und andere Fehlerquellen bei Höhenstrahlungsmessungen mit selbstlöschenden Zählrohren.** Die Fehlerquellen bei Koinzidenzmessungen mit selbstlöschenden Zählrohren wurden eingehend untersucht. Man unterscheidet folgende Ursachen: Zufällige Koinzidenzen, begrenztes Auflösungsvermögen der Zählrohre, Streuung u. Schauer. Durch eine verfeinerte Meth. gelang eine Trennung der Effekte. Speziell werden die Einfl. von Zählrohr-totzeit, Ausbreitungsform der Entladung im Zählrohr, Unterschied zwischen effektivem u. geometr. Durchmesser u. effektiver u. geometr. Länge des Zählrohres, sowie von Streuung, Schauern u. Seitenschauern untersucht. Der Schauereinfluß, der bei weitem den größten Teil des Fehlers ausmacht, wird unter den verschied. Bedingungen gemessen, wobei sowohl Anzahl als auch Anordnung u. Kopplung der Zählrohre variiert werden. Den durch Seitenschauer verursachten Fehler kann man durch Verwendung einer großen Zahl von Zählrohren stark herabsetzen, wodurch sich zwar der durch die Totzeit bedingte Fehler erhöht; letzterer läßt sich jedoch genau berechnen. In Verbindung mit der benutzten App. ergab sich eine Zählrohr-totzeit von  $4 \cdot 10^{-4}$  s. Ferner ergibt sich aus den Verss., daß in geringen Höhen mit senkrecht Zählrohrteleskop u. einem Abstand von 35 cm zwischen den äußersten Zählrohren die durch Seitenschauer bedingten Koinzidenzen 15% der n. Koinzidenzen betragen, wenn 2 Zählrohre in Koinzidenz sind, 7% bei 3 Zählrohren u. 3—4% bei 5 Zählrohren in Koinzidenz. Wenn die App. statt in 259 m in 4300 m aufgestellt wird, erhöhen sich diese Zahlen um den Faktor 2. (Physic. Rev. [2] 62. 316—29. 1/15. 10. 1942. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) E. REUBER. 112

**Paul Weisz, Bemerkungen über die Natur der Gasmischung in selbstlöschenden Geiger-Müller-Rohren.** Die Wrkg. verschied. Mengen von Ae. als Löschg. auf den Entladungsmechanismus eines mit Ar gefüllten Zählrohres wurde untersucht. Die Ergebnisse lassen sich durch die Annahme deuten, daß das mehratomige Löschg. die in der Entladung entstehenden UV-Quanten absorbiert und so die Entladung zum Erlöschen bringt. (Physic. Rev. [2] 62. 477—78. 1/15. 11. 1942. Swarthmore, Pa., Franklin-Inst.) POLLERMANN. 112

**M. F. Van Hecke, Über die Konstruktion von Geiger-Müller-Zählern für Flüssigkeiten.** Ein Pyrex-Rohr von 20 mm äußerem Durchmesser wurde auf eine Wandstärke von 0,07—0,09 mm auf einer Länge von 5 cm ausgezogen. Es wurde mit einer Manchette für Fl. von 2,5 cm Durchmesser u. 7 cm Länge umgeben. Das Glas wurde innen versilbert mit einer Dicke von 18 mg/cm<sup>2</sup>. Der zentrale W-Faden hatte einen Durchmesser von 0,05 mm, er ist an den W-Glaselektroden mittels Ni-W-Lots befestigt. Zur Füllung des Zählers diente 9 cm Hg einer Mischung aus 85% Ar + 15% A. Die Zähler zeigten ein Plateau von 350 V, eine Schwelle bei 970 V, ihre Eigg. waren reproduzierbar. (Ann. Soc. sci. Bruxelles, Sér. I. 60. 224—27. 12/12. 1946. Univ. de Louvain, Inst. de Physique, Dep. de Physique Nucléaire et Moléculaire.) WIEDEMANN. 112

**H. W. Ernst, R. Jaeger und O. Zeiller, Ein optisches Strahlenschutz-Meßgerät (Dosiskop).** Beschreibung eines kleinen Gerätes, das nach Art einer Brille getragen wird. Ein Auge blickt durch ein Rohr auf einen hochempfindlichen Leuchtschirm, vor dem durch Umklappen verstellbar eine mit radioakt. Leuchtzeichen bestimmter Leuchtintensität versehene Blende angebracht ist, die einen Vgl. der Helligkeit des Leuchtschirms u. zweier verschied. heller Leuchtfarben gestattet. Das vor dem anderen Auge angebrachte Rohr ist durch eine Blende verschlossen u. kann zur Orientierung im Raum benutzt werden, ohne das Gerät abnehmen zu müssen. Das Dosiskop genannte Gerät gestattet, wahlweise  $10^{-5}$  r/sec u. die für Erbschäden festgesetzte Grenze  $10^{-6}$  r/s. festzustellen. (Fortschr. Gebiete Röntgenstrahlen 70. 123—27. Sept./Okt. 1944. Berlin, Berufsgenossenschaft f. Gesundheitsdienst u. Wohlfahrtspflege, Physikal.-Techn. Reichsanst. u. Auergesellschaft, Radiolog. Abt.) JUNKMANN. 112

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

**Attilio Colacevich, Spektroskopische Beobachtungen der Nova (T) Coronae Borealis in Arcetri.** Das Emissionsspektr. besteht hauptsächlich aus den Linien der BALMER-Serie, der Linie 4686 (A) des He II, einer starken Bande 4640 u. einer diskreten Linie 5876 des He I; daneben liegen noch einige andere Banden oder



schwächere Linien vor. Die gefundenen Absorptionslinien gehören dem  $H$  zu, darunter sicher die Linien von  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\zeta}$  u.  $H_{\eta}$ . Tabelle der Linien u. ihrer Zuordnung. (Ric. sci. Ricostruzione 16. 1111—13. Aug. 1946. Arcetri-Florenz.)

R. K. MÜLLER. 113

W. J. Luyten, *Die zentrale Dichte der Sterne*. Hinweis auf Unrichtigkeiten in einer Arbeit von Z. KOPAL, Harv. Circ. 443, in der eine Beziehung zwischen Masse u. zentraler D. der Hauptreihensterne abgeleitet wurde. Bessere Beobachtungsunterlagen bestätigen diese Beziehung nicht, die außerdem zu unwahrscheinlichen D. bei der Sonne u. roten Zwergsternen führen würde. (Astrophysic. J. 95. 327. Jan./Mai 1942. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota.)

HINDERER. 113

Zdeněk Kopal, *Die zentrale Dichte der Sterne*. Erwiderung an W. J. LUYTEN (vgl. vorst. Ref.). Die dort abgeleitete Beziehung zwischen Masse und zentraler D. der Hauptreihensterne ist nur gültig in dem angegebenen Bereich 1 bis 50 Sonnenmassen, wobei bereits bei der Sonne eine Abweichung merklich wird. Die von LUYTEN als Gegenargument herangezogenen zusätzlichen Sterndaten sind nicht rein empir., sondern unter der Annahme eines bestimmten, offenbar nicht ganz zutreffenden chem. u. physikal. Aufbaus der Sterne gewonnen. (Astrophysic. J. 95. 569—70. Jan.—Mai 1942. Cambridge, Mass., Harvard Coll. Obs.)

HINDERER. 113

Gurudas Sinha, *Über Darstellung von Bethes Gesetz der Energieerzeugung in Sternkörpern durch ein angenähertes Potenzgesetz*. (Proc. nat. Inst. Sci. India 10. 415—21. 22/10. 1944. Calcutta, Univ., Dep. of Appl. Math.)

E. W. HAAS. 113

C. Lattes und G. Wataghin, *Die Häufigkeit der Kerne im Universum*. Es werden die Vorteile u. Grenzen der von WATAGHIN (C. 1936. I. 10 u. C. 1946. I. 1357) vorgeschlagenen statist. Methode zur Berechnung der Kernhäufigkeiten im Universum gezeigt. Die Gültigkeit der Erhaltungssätze für Ladung, Energie u. Gesamt-Teilchenzahl wird angenommen u. eine Formel für die Häufigkeit abgeleitet. Wegen der Wichtigkeit der  $\beta$ -Prozesse werden die Neutrinos explizit in die Statistik eingeführt. Setzt man für die Parameter plausible Werte ein, so ergibt sich eine theoret. Häufigkeitskurve, die mit der beobachteten befriedigend gut übereinstimmt. Daraus kann man schließen, daß die Kerne unter Bedingungen gebildet wurden, die etwa einem therm. Gleichgewichtszustand der Materie bei hoher Temp. u. Dichte entsprechen ( $kT \approx 10^6$  eV). (Physic. Rev. [2] 69. 237. 1/15. 3. 1946. São Paulo, Brasilien, Univ. of São Paulo, Dep. of Phys.)

E. REUBER. 113

S. N. Ghosh, *Anregungsprozesse des Nordlichtspektrums*. Vergleichende Betrachtung über die Art der Anregung des Nordlicht- u. des Nachthimmelspektr. im Anschluß an die von MITRA [1946] aufgestellte Hypothese. (Proc. nat. Inst. Sci. India 12. 405—12. Aug./Okt. 1946.)

F. W. KRÜGER. 113

Giuseppe Imbò, *Untersuchungen über die Messung der Beweglichkeit kleiner atmosphärischer Ionen mittels des Apparats nach Ebert-Mache*. Die Messungen mit der Anordnung von MACHE [1903] werden diskutiert u. die Bedingungen aufgezeigt, unter denen die Beweglichkeiten der einzelnen Gruppen kleiner Ionen anstatt einer mittleren Beweglichkeit erhalten werden können. Weiterhin werden die Best. der Zahl der positiven u. negativen Ionen u. ihrer Beweglichkeiten unter verschied. meteorolog. Bedingungen auf dem Vesuv-Observatorium mitgeteilt. (Rend. Accad. Sci. fisiche mat., Napoli 10 ([4] 79). 92—110. 1940.)

WIEDEMANN. 113

Chao-Wang Hsueh, *Eine Methode zur Kühlung von Wasserstoff-Entladungsröhren*. Bei der Unters. der Feinstruktur von BALMER-Linien mit Hilfe einer WOODSchen Entladungsröhre wird meist mit fl. Luft bei Normaldruck gekühlt. Vff. benutzen eine elektrodenlose Röhre, die durch einen Kurzwellenoscillator (68—81 m) zum Leuchten angeregt wird u. kühlen mit fl. Luft im Vakuum. Die Hauptschwierigkeiten liegen in Undichtigkeiten u. in der Wärmeisolierung des Systems. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem geeichten Cu-Konstantan-Thermoelement. Der Oscillator wird erst nach Erreichen der tiefsten Temp. im Vakuum in Betrieb gesetzt. Bei einem Vers. wurde eine Temp. von  $55,6^\circ$  K erreicht, die nach 45 Min. Versuchsdauer auf nur  $55,9^\circ$  anstieg. (Physic. Rev. [2] 62. 303. 1/15. 9. 1942. California Inst. of Technology.)

SCHLEGEL. 114

Harald H. Nielsen, *Die Rotationsschwingungsenergien mehratomiger Moleküle*. 2. Mitt. Zufällige Entartungen. (1. vgl. C. 1943. I. 485.) Die Korrekturen erster und zweiter Ordnung zu den Rotationsschwingungsenergien mehratomiger Moleküle werden theoret. für Fälle behandelt, in denen zwei oder mehr Schwingungs-

frequenzen zufällig entartet sind. Die in der 1. Mitt. (vgl. 1. c.) verwandte Methode der Berührungstransformation wird erweitert und auf die beiden Typen von Resonanzwechselwirkung erster Ordnung, d. h. den FERMI-DENNYSON-Typ u. CORIOLIS-Typ anwendbar gemacht. Die Komponenten der Energiematrix werden allgemein ausgewertet, u. es werden Beispiele für die Auswertung der tatsächlichen Energien durchgerechnet. (Physic. Rev. [2] 68. 181—91. 1. u. 15. 10. 1945. Columbus, Ohio, Ohio State Univ., Mendenhall Labor. of Physics.) LENZ. 114

Alvin H. Nielsen und Y. T. Yao, *Die Analyse der Rotationserschwingungsbande  $\omega_3$  für  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$* . Neue Messung der Rotationserschwingungsbande  $\omega_3$  für n. u. isotopes  $\text{CO}_2$  mit einem Gitter von 7000 Linien/Zoll. Für n.  $\text{CO}_2$  wurden die Rotationslinien bis  $J = 90$  im P-Zweig u. bis  $J = 56$  im R-Zweig, für isotopes  $\text{CO}_2$  bis  $J = 94$  im R-Zweig u. bis  $J = 44$  im P-Zweig identifiziert. Durch Anwendung des Kombinationsprinzips auf die Meßergebnisse wurden die Werte der Bandmitten u. der Rotationskonstanten  $B_{000}$ ,  $B_{001}$  u.  $\alpha_3$  neu bestimmt u. mit älteren Daten verglichen. (Physic. Rev. [2] 68. 173—80. 1. u. 15/10. 1945. Columbus, Ohio, Ohio State Univ., Mendenhall Labor. of Physics.) LENZ. 114

S. Mrozowski, *Über die  ${}^2\Pi_u \rightarrow {}^2\Pi_g$ -Banden von  $\text{CO}_2$* . 2. Mitt. (1. vgl. C. 1942. II. 862.) Weitere 24 Banden des  ${}^2\Pi_u \rightarrow {}^2\Pi_g$ -Syst. werden analysiert. Sie gehören zu den Folgen  $v_1'' = 1$  u.  $v_1'' = 2$ . Der Unterzustand  ${}^2\Pi_{3/2g}$ ,  $v_1'' = 1$  ist in zwei Niveaus aufgespalten, u. zwar wahrscheinlich durch Resonanzwechselwrg. mit anderen nicht identifizierten Unterzuständen. Der Zustand  ${}^2\Pi_{3/2u}$ ,  $v_1'' = 4$  zeigt eine ähnliche Aufspaltung. Schwächere Störungen, die sich in anomalen B-Werten äußern,  $\lambda$ -Verdopplung, die proportional  $J^{2.5}$  anwächst u. Verschiebungen von Schwingungsniveaus zeigen sich in verschied. anderen Schwingungsniveaus. Ferner wird eine Auswahlregel, die Übergänge zwischen Schwingungsniveaus mit entgegengesetzten Verschiebungen der Schwingungsenergie verbietet, aufgestellt. Die neu erhaltenen Konstanten sind:  $\Delta G''_{a_1} = 1241,77$ ;  $\Delta G''_{b_1} = 1287,32$ ;  $\Delta G''_{a_2} = 1209,55$  (alle  ${}^2\Pi_{3/2g}$ );  $\Delta G''_{a_3} = 1265,75$ ;  $\Delta G''_{a_4} = 1256,89$  ( ${}^2\Pi_{1/2g}$ );  $\Delta G''_{a_5} = 1062,50$ ;  $\Delta G''_{a_6} = 1055,25$ ;  $\Delta G''_{a_7} = 1103,97$  ( ${}^2\Pi_{3/2u}$ );  $\Delta G''_{a_8} = 1108,50$ ;  $\Delta G''_{a_9} = 1106,99$  ( ${}^2\Pi_{1/2u}$ ).  $B_1''_{a_1} = 0,3754$ ;  $B_1''_{b_1} = 0,3814$ ;  $B_2''_{a_1} = 0,3769$  ( ${}^2\Pi_{3/2g}$ );  $B_1''_{a_2} = 0,3803$ ;  $B_2''_{a_1} = 0,3793$  ( ${}^2\Pi_{1/2g}$ );  $B_4''_{a_1} = 0,3421$ ;  $B_5''_{a_1} = 0,3427$ ;  $B_6''_{a_1} = 0,3417$  ( ${}^2\Pi_{3/2u}$ );  $B_5''_{a_2} = 0,3460$ ;  $B_6''_{a_2} = 0,3458$  ( ${}^2\Pi_{1/2u}$ ). Die Werte für die in der 1. Mitt. enthaltenen Konstanten werden korrigiert u. die A-Verdopplung für alle Niveaus bestimmt. Formeln für ungestörte B-Werte ( ${}^2\Pi_{3/2}$  u.  ${}^2\Pi_{1/2}$ ) sind:  ${}^2\Pi_g B_{v_1''} = B_0'' - 0,0012 v_1''$ ;  ${}^2\Pi_u B_{v_1''} = B_0'' - 0,0011 v_1''$ . Für ungestörte Nulllinien:  $\nu_{v_1''} = \nu_{00} + 1131 \frac{v_1''}{v_1''} - 3 \frac{v_1''}{v_1''} (v_1'' + 1) - 1280 \frac{v_1''}{v_1''} + 7,25 \frac{v_1''}{v_1''} (v_1'' + 1)$ . (Physic. Rev. [2] 62. 270—79. 1/15. 9. 1942. Univ. of Chicago, Ryerson Physic. Labor.) F. W. KRÜGER. 114

Robert Weinstock, *Theorie des kontinuierlichen Röntgenspektrums*. (Vgl. C. 1945. II. 948; C. 1946. II. 163.) Die SOMMERFELDSche Theorie der kontinuierlichen Röntgenstrahlung wird durch die inkohärente Integration der Übergangswahrscheinlichkeiten der Einzelprozesse über die Einheitskugel vollendet. Die Ergebnisse sind in befriedigender Übereinstimmung mit den Beobachtungen an dünnen Antikathoden. (Physic. Rev. [2] 61. 584—90. 1./15. 5. 1942. Stanford Univ., Calif.)

FAESSLER. 116  
Keith Harworth und Paul Kirkpatrick, *Intensitäten monochromatischer kontinuierlicher Röntgenstrahlen von atomaren Nickelantikathoden*. (Vgl. C. 1942. I. 312.) Mit Hilfe einer mit A. gefüllten Ionisationskammer u. eines Quadrantenelektrometers werden in zwei Wellenlängenbereichen (Ross-Filter; Ag-Pd, 485—508 X u. Se-As, 979—1044 X) die Intensitäten der kontinuierlichen Röntgenstrahlung einer dünnen, prakt. monoatomaren Ni-Folie (Dicke 199 Å) für Elektronen zwischen 12 u. 180 kV gemessen. Die beobachtete Änderung der Intensität mit der Energie der Kathodenstrahlen ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der SOMMERFELDSchen Theorie; für die Änderung der Intensität mit der Wellenlänge wird eine angenäherte Übereinstimmung gefunden. (Physic. Rev. [2] 62. 334—39. 1/15. 10. 1942. Stanford Univ., Calif.)

FAESSLER. 116  
Paul Kirkpatrick, *Herstellung von Ross-Filtern*. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden verschied. Möglichkeiten der Herst. von Ross-Filtern zur Monochromatisierung von Röntgenstrahlen beschrieben, die in Frage kommen, wenn die betreffenden absorbierenden Stoffe nichtmetall. bzw. nicht in Form dünner Folien zugänglich sind. (Physic. Rev. [2] 62. 302. 1/15. 9. 1942.)

FAESSLER. 116  
Constantin Kurylenko, *Was bedeuten die Diskontinuität der K-Röntgenabsorptionsspektren und die sie begleitenden Flügel?* 4. Mitt. *Experimenteller Teil*. (3. vgl. C. 1946. II. 702.) Es wird eine Übersicht über die Ergebnisse der experimentellen



Unterss. der Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten gegeben. Die einzelnen Abschnitte behandeln den Einfl. des Gittertyps u. der Kristalltextur, die Wrkg. magnet. Felder, die Temperaturabhängigkeit, die Verss. an Legierungen, Unterss. mit teilweise polarisierten Röntgenstrahlen, Ableitung des Brechungsindex eines Kristalls für Elektronenwellen aus Feinstrukturdaten, die Feinstruktur nahe der Kante bei chem. Verbbl., „weiße Linie“ auf der langwelligen Seite der Kante, Zusammenhang zwischen Feinstruktur und elektr. Leitfähigkeit sowie die Polarisation von Metallatomen in verschied. Verbindungen. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 15. 476—507. Nov. 1946.) FAESSLER. 116

Constantin Kurylenko, Was bedeuten die Diskontinuität der K-Röntgenabsorptionsspektren und die sie begleitenden Flügel? 5. Mitt. Röntgenstrahlenabsorption durch molekulare Gase. (4. vgl. vorst. Ref.) Zusammenfassung aller bisherigen Ergebnisse über die K-Absorption von RÖNTGEN-Strahlen in Gasen. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 15. 528—47. Dez. 1946.) GOUBEAU. 116

Jane Hamilton Hall, Die durch die thermischen Schwingungen bedingte diffuse Streuung von Röntgenstrahlen bei Kaliumchlorid und Kaliumbromid. Die therm. bedingte diffuse Streuung von Röntgenstrahlen durch KCl und KBr wurde mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung untersucht. Die experimentell beobachteten Verschiebungen der diffusen Maxima von den BRAGGSchen Winkeln sind in guter Übereinstimmung mit der Theorie, wenn die relativen Wrkkg. von  $\alpha_1$  u.  $\alpha_2$  bei den verschied. Einfallswinkeln berücksichtigt werden. Es wurde versucht, aus den Streudaten die elast. Konstanten von KBr zu bestimmen. (Physic. Rev. [2] 61. 158—67. 1/15. 2. 1942. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, Ryerson Physical Labor.) FAESSLER. 116

W. W. Beeman und J. A. Bearden, Die Formen der K-Absorptionsspektren von Metallionen in wässriger Lösung. Mit einem Doppelt-Kristall-Spektrometer haben Vf. die Röntgenstrahl-K-Absorption von Ni<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>++</sup> u. Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub><sup>-</sup> gemessen. Bei Ni<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup> u. Zn<sup>++</sup> existieren 2 Absorptionsmaxima, die von der Anregung der K-Elektronen in die leeren 4p- u. 5p-Niveaus des Ions herrühren. Sehr verschiedene Strukturen wurden bei den Komplex-Ionen gefunden. Sie rühren wahrscheinlich von der Streuung des Photoelektrons durch die anderen Atome des Ions her. (Physic. Rev. [2] 61. 455—58. 1/15. 4. 1942. Madison, Wisconsin, Univ., Dep. of Physics; Baltimore, Maryland, Univ.) LIERMANN. 116

R. Smoluchowski, Einfluß der l-Quantenzahl auf die Struktur von Röntgenstrahl-Absorptionskanten. Experimentelle Unterss. der Feinstruktur der L<sub>I</sub>, L<sub>II</sub> u. L<sub>III</sub>-Absorptionskanten von Hg in gasförmigem HgCl<sub>2</sub> wurden gemacht, um den Einfl. der Planetenbahn-Quantenzahl auf die Struktur zu bestimmen. Während die L<sub>I</sub>-Kante innerhalb des beobachteten Energiebereiches eine unterschiedliche Struktur von der der L<sub>II</sub>- u. L<sub>III</sub>-Kanten zeigten, haben die L<sub>II</sub>- u. L<sub>III</sub>-Kanten ident. Strukturen. Theoret. Ergebnisse für L<sub>I</sub> sind in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. (Physic. Rev. [2] 61. 736. 1/15. 6. 1942. General Electric Comp.) HERFORTH. 116

Bengt Edlén, Über s<sup>2</sup>p<sup>4</sup> 1S und sp<sup>5</sup> 1P in der isoelektronischen SI-Folge. Vf. diskutiert Ergebnisse für S I, Cl III, Ar III, K IV, Ca V, Sc VI u. Ti VII im Zusammenhang mit der Lage des S-Terms. Diskussion. (Physic. Rev. [2] 62. 434—35. 1.15. 11. 1942. Upsala, Univ., Phys. Inst.) LIEPACK. 118

Leo Pincherle, Rydberg-Korrektur für D-Terme in He I. Vf. bestimmt unter vereinfachten Annahmen die Wechselwrkg. zwischen den 1snd- u. 2p2p-Zuständen im He I u. zeigt, daß hierdurch ein großer Betrag der Differenz zwischen den RYDBERG-Korrekturen der o- u. p-Terme erklärt werden kann. Die mit dieser Korrektur errechneten Werte sind jedoch kleiner als die experimentell erhaltenen. (Physic. Rev. [2] 61. 156—57. 1/15. 2. 1942. London, King's Coll.) RÖPKE. 118

J. R. Holmes, Einige Isotopverschiebungen in dem Atomspektrum von Stickstoff. He u. ein Gemisch von <sup>14</sup>N, <sup>15</sup>N (Partialdruck ca. 0,03 mm) wurde in einem mit fl. Luft gekühlten Quarzrohr mit äußeren Elektroden durch einen 12 m-Oscillator angeregt u. das Spektr. mit einem FABRY-PÉROT-Interferometer aufgenommen. Wegen der Schärfe der Linien konnten die <sup>14</sup>N- u. <sup>15</sup>N-Komponenten in 9 infrarote Linien aufgelöst werden. Im Sichtbaren u. im UV wurden bei dieser Entladung keine N-Linien gefunden. Die Anregung erzeugte eine hohe Intensität der Linien. Die <sup>4</sup>P → <sup>4</sup>P- u. <sup>4</sup>S → <sup>4</sup>P-Linien zeigten eine negative Verschiebung von 0,06 cm<sup>-1</sup>, <sup>2</sup>P → <sup>2</sup>P eine positive von 0,07 cm<sup>-1</sup>. Die Änderungen der Verschiebungen in den <sup>2</sup>P → <sup>2</sup>P-Multipletts deuten auf Abweichung von der RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung hin. Hyperfeinstruktur konnte in keinem Fall beobachtet werden. (Physic. Rev. [2] 62. 300. 1./15. 9. 1942. Univ. of California.) F. W. KRÜGER. 118

**Walter E. Albertson, George R. Harrison und J. Rand McNally jr.,** *Erstes Funkenspektrum von Neodym.* — Vorläufige Klassifizierung u. Daten des Zeeman-Effektes. Vff. klassifizierten 367 Linien von Nd II im Bereich 2000—11000 Å nach dem Kombinationsprinzip (Tabellen). Die Linien rühren von 30 tieferen und 57 höheren Ebenen her, was u. a. durch Messung des ZEEMAN-Effektes (bei 87,180 Oerstedt) kontrolliert wurde. Die Terme der einzelnen Linien u. die ZEEMAN-Daten werden angegeben. Intensitätsanomalien angeführt u. die Werte von Nd II z. T. mit denen des La II, Ce II u. Pr II verglichen. (Physic. Rev. [2] 61. 167—74. 1/15. 2. 1942. Cambridge, Massachusetts, Inst. Techn., George Eastman Res. Labor. of Phys.) RÖPKE. 118

**A. Wheatley und Ralph A. Sawyer,** *Das erste Funkenspektrum von Cs II.* Vff. bestimmten das erste Funkenspektr. von Cs im Bereich von 2954 bis 1857 Å u. gaben die Zuordnung für 189 Linien an (7 Tabellen). Diese Klassifizierungen stehen mit denen der bereits bekannten Cs-Linien in guter Übereinstimmung. (Physic. Rev. [2] 61. 591—600. 1/15. 5. 1942. Michigan, Univ.) RÖPKE. 118

**Robert A. Boyd und Ralph A. Sawyer,** *Die Hyperfeinstruktur von Cs II.* Vff. maßen im Bereich von 4100 bis 5600 Å die Hyperfeinstruktur von 13 Cs-Linien, von denen 12 identifiziert werden konnten. Frühere Ergebnisse werden bestätigt u. z. T. neue J-Werte u. Intervallfaktoren bestimmt. (Physic. Rev. [2] 61. 601—05. 1./15. 5. 1942.) RÖPKE. 118

**Masahide Kamiyama,** *Bogenspektrum von Quecksilber (Hg I).* Die Unters. des Bogenspektrums (Hg I) im Hg-Dampf ergibt zahlreiche intensive höhere Glieder vieler Serien im Gebiet 8500—2000 Å. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 41. Nr. 1146/48. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 22. Nr. 10. 51. Okt. 1943. [Auszug: engl.]) RUDOLPH. 118

**S. Mrozowski,** *Über das Spektrum von Hg II und Hg III.* Vff. bestimmte die Hg-Linien zwischen 6000 u. 2200 Å mit einer App. von hohem Auflösungsvermögen. Es werden die Distanzen u. Intensitäten der Hg-Linien, die z. T. eine komplexe Struktur haben, exakt oder näherungsweise angegeben. Vff. bestimmte weiterhin die spektralen Unterschiede der Hg-Isotope in 47 Energieniveaus u. z. T. die Hyperfeinstruktur dieser Hg II-Linien. Ferner wird gezeigt, daß die bisher noch nicht eindeutig klassifizierten Hg-Linien im Gegensatz zur Auffassung von JOHN nicht dem Hg III, sondern wahrscheinlich zwei vorläufig noch unbekanntem Reihen von Energiestufen des Hg II zugeordnet werden müssen. (Physic. Rev. [2] 61. 605—13. 1/15. 5. 1942. Chicago, Univ., Ryerson Phys. Labor.) RÖPKE. 118

**W. Spinnler,** *Das Bandenspektrum von Tellurdichlorid als verbotenes System.* Es wurde mit großer Dispersion an Dämpfen von gewöhnlichem u. von <sup>37</sup>Cl angereichertem TeCl<sub>2</sub> das Absorptionsspektr. im sichtbaren Bereich aufgenommen u. die Schwingungsanalyse vollständig durchgeführt. Diese führt zu sämtlichen Schwingungen im Grundzustand u. im angeregten Zustand u. erlaubt die Berechnung der Kraftkonstanten u. der Valenzwinkel (72°). Das Spektr. muß einem verbotenen Elektronenübergang zugeschrieben werden. (Helv. physica Acta 18. 297—316. 1945. Basel, Univ., Phys. Anstalt.) GOUBEAU. 118

**R. Samuel,** *Die Dissoziationsspektren von covalenten polyatomaren Molekülen.* An Hand eines großen experimentellen Materials wird der Vers. gemacht, die kontinuierlichen Absorptionsspektren u. einige Prädissoziationsspektren von covalenten polyatomaren Moll. zu rationalisieren durch Inbeziehungsetzen zu gewissen definierten Photodissoziationsprozessen. (Rev. mod. Physics 18. 103—41. Jan. 1946. Haifa, Palästina, Hebrew Inst. of Technol.) GOTTFRIED. 118

**L. Gerö und R. F. Schmid,** *Über Störungen, die eine scheinbare Konvergenz im C<sub>2</sub>-Spektrum bewirken.* (Vgl. C. 1942. II. 2002.) Bei der Unters. der Störungen im C<sub>2</sub>-Spektr. wurde eine ausgedehnte homogene Störung in den oberen <sup>1</sup>II-Zuständen festgestellt, die den Anschein der Konvergenz erweckt. Schlüsse auf die Dissoziation der C<sub>2</sub>-Molekül lassen sich also aus der „Konvergenz-Grenze“ nicht ziehen. (Physic. Rev. [2] 62. 82—83. 1/15. 7. 1942. Budapest, Royal Hung. Univ. for Techn. and Econ. Sciences, Physic. Inst.) WIEDEMANN. 118

**G. M. Almy und A. C. Beiler,** *Kurve der potentiellen Energie des angeregten Zustandes von KH.* Das Spektr. von KH(<sup>2</sup>Σ → <sup>1</sup>Σ) wurde stark verbreitet aufgenommen u. das Gebiet von 4150 Å bis 4650 Å analysiert. Um die MULLIKENSCHER Deutung (C. 1938. I. 1072.) des anomalen Charakters des angeregten Zustandes eines



Alkalihydrids zu prüfen, wurde nach der Meth. von KLEIN (Z. Physik 76. [1932.] 226.) eine Potentialkurve für KH konstruiert u. die Beziehung zur Ionenkurve erörtert. (Physic. Rev. [2] 61. 476—81. 1/15. 4. 1942. Urbana, Ill., Univ.)

LIERMANN. 118

**György Auer**, *Über das Absorptionsspektrum der Kobaltirhodanatokomplexe.* (Vgl. C. 1941. II. 9.) Im Vgl. mit dem Spekt. von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  werden die Absorptionsspektren folgender Co-NCS-Komplexe zwischen 200 u. 700  $\mu$  aufgenommen u. graph. dargestellt: *cis*- u. *trans*- $[\text{Co en}_2 \text{Cl NCS}]^+$ ,  $[\text{Co en}_2 \text{Br}_2 \text{NCS}]^+$  (en = Äthylen-diamin), *cis*- u. *trans*- $[\text{Co en}_2 (\text{NCS})_2]^+$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{NCS}]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{dg})_2 \text{py NCS}]^+$  (dg = Dimethylglyoxim, py = Pyridin), *cis*- u. *trans*- $[\text{Co en}_2 \text{NO}_2 \text{NCS}]^+$ ,  $[\text{Co en}_2 \text{ONONCS}]^+$ , *trans*- u. *cis*- $[\text{Co en}_2 \text{NH}_2 \text{NCS}]^{2+}$  (zum Vgl.  $[\text{Co en}_2 \text{H}_2 \text{OOH}]^{2+}$ ),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{H}_2 \text{ONCS}]^{2+}$ . Gemeinsam ist diesen Spektren das Auftreten von 2 Maxima bei 456—560 u. bei 290—417  $\mu$ . Auf Grund der Ergebnisse wird die Elektronen-anordnung u. der Mechanismus der Lichtabsorption sowie dessen Beeinflussung u. der Mechanismus der Lichtabsorption, sowie dessen Beeinflussung durch  $\text{Co}^{3+}$  erörtert. 27 Literaturangaben. (Acta Univ. Szegediensis Nicolao Horthy nominat., Sect. sci. natur., Acta chem. physica 1. 1—16. 1942. Szeged, Univ., Inst. f. allg. u. anorg. Chem.)

R. K. MÜLLER. 118

**Eleonóra Major**, *Über das Absorptionsspektrum der Nickelsalze.* Den bei gewöhnlicher Temp. zwischen 200 u. 700  $\mu$  aufgenommenen Absorptionsspektren von 12 Ni-Salzen ist ein Maximum bei  $\sim 400 \mu$  u. Minimum bei  $\sim 500 \mu$  gemeinsam. In den Lsgg. von  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiS}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiS}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6$ ,  $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  u.  $\text{Ni}(\text{en})_3$  liegen die koordinativ gesätt. Komplexe  $[\text{NiX}_4]^{2-}$  vor, in gesätt. Lsg. von  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiBr}_2$ ,  $\text{NiJ}_2$  u.  $\text{Ni}(\text{SCN})_2$  auch das neutrale Mol.  $\text{NiX}_2$ . Außer den Ionen  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  u.  $[\text{Ni}(\text{SCN})_4]^{2-}$  gehören alle diese Ni-Komplexe zu den n. Komplexen mit heteropolarer bzw. Iondoppelbindung. Die aus der Lichtabsorption zu folgender koordinative Bindung wird damit erklärt, daß die Bindungselektronen nicht dauernd, sondern nur kurz an den  $3d^2$ ,  $4s^2$  u.  $4p^4$ -Schalen verbleiben; auch die selektive Absorption der Liganden spielt eine Rolle. 41 Literaturangaben. (Acta Univ. Szegediensis Nicolao Horthy nominat., Sect. sci. natur., Acta chem. physica 1. 17—34. 1942. Szeged, Univ., Inst. f. allg. u. anorg. Chem.)

R. K. MÜLLER. 118

**Róza Szabó**, *Über das Absorptionsspektrum polycyclischer Innerkomplexe des Nickels.* Entspricht einem Teil der C. 1944. II. 619 ref. Arbeit. (Acta Univ. Szegediensis Nicolao Horthy nominat., Sect. sci. natur., Acta chem. physica 1. 52—69. 1942. Szeged, Univ., Inst. f. allg. u. anorg. Chem.)

R. K. MÜLLER. 118

**Gabriella Nyiri**, *Über die Lichtabsorption der Uranyl-salze.* (Vgl. C. 1942. II. 1880.) Mit dem Spekt. von  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  (I) als Bezugsspekt. werden die Absorptionsspektren verschied.  $\text{UO}_2$ -Salze zwischen 200 u. 700  $\mu$  bei gewöhnlicher Temp. aufgenommen. Außer bei I u.  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  (II) sind die Spektren stark von der Konz. abhängig. Bei I u. II liegt das Spekt. von  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  vor. Starke Komplexe sind  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{SCN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{SO}_3)_2]^{2-}$  u.  $[\text{UO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ , n. oder schwache Komplexe  $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$  u.  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ . Die Absorption entspricht einer linearen Anordnung der 3 Atome von  $\text{UO}_2$  u. planarer Gruppierung der 4 Liganden, Anregung der  $6p^6$ -Elektronen von U, der  $6p^4$ -Bindungselektronen von  $\text{UO}_2$  u. der koordinativen Bindungselektronen  $6d^2$ ,  $7s^2$  u.  $7p^4$ , die Absorption im sichtbaren Gebiet oder an dessen Grenze verursachen. Die Anregung der  $6d^4$ -Elektronen führt zu einer strukturierten Bande bei 440  $\mu$ , die der  $6p^6$ -Elektronen zu Banden im aufsteigenden Ast der Extinktionskurve, an dem auch die Dissoziationsbanden auftreten. 47 Literaturangaben. (Acta Univ. Szegediensis Nicolao Horthy nominat., Sect. sci. natur., Acta chem. physica 1. 35—51. 1942. Szeged, Univ., Inst. f. allg. u. anorg. Chem.)

R. K. MÜLLER. 118

**Giuseppe Lovera und Giorgio Anglesio**, *Einfluß des Dipolmomentes von Lösungsmitteln auf das Absorptionsspektrum von Jodlösungen.* Die Ergebnisse aus Absorptionsmessungen von Jodlsgg. (12,3 mg/100 ml) mit Bzl., ohne u. mit Zusatz der o-, m- u. p-Isomeren von Dinitrobenzol, Nitrobenzonitril, Nitrochlorbenzol u. Dichlorbenzol als Lösungsm. zeigen, daß die Verschiebung des Absorptionsmaximums nach Violett mit dem Dipolmoment der polaren Komponente des Lösungsm. wächst. (Ric. sci. Ricostruzione 16. 328—30. März/April 1946. Turin, Univ., Ist. d. Fisica.)

ENDRASS. 118

**Matthew Luckiesh, A. T. Taylor und G. P. Kerr**, *Jahreszeitliche Schwankungen in der Ultraviolettenergie des Tageslichtes.* Aus über 6 Jahre laufenden Beobachtungen der Vff. u. anderer Autoren wurden die Wellenlängenabhängigkeit u. der

tages- sowie jahreszeitliche Verlauf des antirachit. wirksamen UV-Anteils am Sonnenlicht bzw. Himmelslicht untersucht. Der auf die 6 Monate von Oktober bis einschließlich März entfallende Gesamtanteil ist um nur 10% größer als der von Juni resp. Juli. (J. Franklin Inst. 238. 1—7. Juli 1944. Nela Park, Cleveland, General Electric Comp., Lightning Res. Labor.)

LINDBERG. 119

**W. J. Dowson**, *Intensitätsschwankungen der ultravioletten und Tageslichtstrahlen*. Über 11 Jahre, die einen Sonnenfleckenzyklus enthalten, wurde täglich das nahe UV u. Tageslicht registriert. Außer der täglichen u. jahreszeitlichen Schwankung ist die Abhängigkeit vom Sonnenfleckenzyklus bemerkenswert. Das Intensitätsverhältnis UV/Tageslicht stimmt auffallend mit dem Verlauf der Anzahl der Sonnenflecken überein; es hat sein Maximum beim Sonnenfleckenminimum, sein Minimum beim Sonnenfleckenmaximum. Es wird angenommen, daß diese Intensitätsschwankungen Effekten zuzuschreiben sind, die die Ionisation der Atmosphäre begleiten u. die Strahlen teilweise abschirmen. (Nature [London] 152. 330. 18/9. 1943. Rochdale.)

LINDBERG. 119

**F. Löhle**, *Über die Lichtstreuung im Nebel*. Mittels Messung der Aufhellung schwarzer Ziele im Nebel nach der LAMBERTSchen Meth. u. dem BOUGNERSchen Sichtmeßverf. wurde die Gültigkeit der BOUGNERSchen Luftlichtformel im Bereich von 0,2 bis 100 km nachgewiesen. (Physik. Z. 45. 199—205. 1/12. 1944.)

LINDBERG. 119

**M. Czerny**, *Einige Bemerkungen über die Intensitätsverteilung der schwarzen Strahlung*. Es wird die Lage des Intensitätsmaximums einer durch einen Monochromator mit einem 60°-Prisma zerlegten schwarzen Strahlung im Temperaturbereich von 600—6000° K angegeben u. mit der für  $\Delta\lambda = \text{const.}$  verglichen. Die Energieverteilung in endlichen Spektralbereichen wird durch einfache Ausdrücke angegeben sowie auch die eines wenige Grade über Zimmertemp. liegenden schwarzen Strahlers, die mit einem Empfänger von Zimmertemp. gemessen wird. (Physik. Z. 45. 207—08. 1/12. 1944. Frankfurt a. M., Univ., Phys. Inst.)

LINDBERG. 119

**M. Czerny**, *Ein Hilfsmittel zur Integration des Planckschen Strahlungsgesetzes*. Rechenschieber zum Ablesen der Intensität einer schwarzen Strahlung in einem beliebigen endlichen Wellenlängenbereich. (Physik. Z. 45. 205—06. 1/12. 1944.)

GEHLEN-KELLER. 119

**Peter G. Bergmann**, *Ausbreitung von Strahlung in einem Medium mit unregelmäßigen Inhomogenitäten*. Statist. verteilte Inhomogenitäten im Ausbreitungsgebiet von Strahlung führen zu Schwankungen des aufgenommenen Signales. Es wurde eine Theorie auf den Grundlagen der Strahlenoptik über den Zusammenhang der statist. Schwankungen des Brechungsindex und denen des Strahlungsfeldes entwickelt, nach der die Schwankung der opt. Weglänge mit der Quadratwurzel, die Intensitätsschwankung mit der  $3/2$ -Potenz der Entfernung zunimmt. (Physic. Rev. [2] 69. 255. 1/15. 3. 1946. Columbia Univ.)

E. REUBER. 119

**Philipp Frank**, *Der Einfluß einer „ungeraden“ Anisotropie auf den Weg von Lichtstrahlen*. „Ungerade“ Anisotropie liegt vor, wenn für den Brechungsindex  $\mu = \mu(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}) = \mu_0(\mathbf{r}) + \mu_1(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}})$  mit  $\mathbf{r}$  = Ortsvektor,  $\hat{\mathbf{s}}$  = Richtungsvektor  $\mu(\mathbf{r}, -\hat{\mathbf{s}}) = \mu(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}})$  gilt. Die Ablenkung des Lichtstrahles  $\hat{\mathbf{s}} = \hat{\mathbf{s}}(\mathbf{r})$  durch die Anisotropie wird durch  $\hat{\mathbf{s}} \cdot \text{rot } \mathfrak{A}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}})$  definiert mit  $\mathfrak{A} = \mu_1 \hat{\mathbf{s}} + \text{grad } \mu_1 - \hat{\mathbf{s}}(\hat{\mathbf{s}} \cdot \text{grad } \mu_1)$ . grad, ist die Gradientenbildg. nach den Komponenten von  $\mathbf{S}$ . Der einfachste Fall ist  $\mu_1 = \hat{\mathbf{s}}g(\mathbf{r})$ ;  $g$  ist eine beliebige Funktion von  $\mathbf{r}$ . Er schließt z. B. auch die Ablenkung durch Bewegung des Mediums ein. Durch  $g = (e/c) \cdot a(\mathbf{r})$  ( $a$  = Vektorpotential des Feldes) wird die Ablenkung von Elektronenstrahlen im elektromagnet. Feld wiedergegeben. (Physic. Rev. [2] 62. 241—43. 1/15. 9. 1942. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

LINDBERG. 119

**Karl Kellermann**, *Ein Beitrag zur geometrisch optischen Vergrößerung mit Röntgenstrahlen*. Überlegungen zur vergrößerten Abbildung von Objekten mit Hilfe von Röntgenstrahlen, die durch Totalreflexion fächerförmig von einer Zylinderfläche ausgehen. (Ann. Physik [5] 43. 32—36. 1943. Freinseen bei Laubach/Oberhessen.)

FAESSLER. 119

**Norman Bauer und Kasimir Fajans**, *Refraktometrische Untersuchungen*. 55. Mitt. Die molare Dispersion und Refraktion freier und gebundener Ionen (51. Vgl. KRUIS, C. 1937. II. 1516.) Die Differenz  $D = R_D - R_\infty$  zwischen der molaren Refraktion für die D-Linie u. der aus Messungen im Sichtbaren auf  $\lambda = \text{Unendlich}$  extrapolierten wird als Moldispersion definiert. Es wird



gezeigt, daß für isoelekt. Substanzen die auf Messungen verschied. Verff. beruhenden  $D$  im Sichtbaren als  $D = (\nu^2_D/C) R_D R_\infty$  ( $C$  ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit des Überganges, bei dem die Frequenz  $\nu_0$  ausgesandt wird) darzustellen ist. Für Edelgase, die Halogensalze u. Halogenwasserstoffe sowie für  $H_2O$ ,  $H_2S$  u.  $H_2Se$  ist  $D R_D^2$  proportional. Die Dispersion freier Ionengase  $D_G$  vom Edelgastyp wird aus früher gemessenen  $R_D$  u. gemessenen  $R$  u.  $D$  für Edelgase ermittelt. Der Vgl. des Verlaufes von  $D_G$  mit dem von gemessenen  $D$  wss. Elektrolyte erlaubt eine Abschätzung des Einfl. der Hydratation auf die scheinbare Ionendispersion. Es zeigt sich, daß  $D$  ein etwa doppelt so empfindliches Maß für die Änderung elektron. Kräfte ist wie  $R$ . (J. Amer. chem. Soc. 64. 3023—34. Dez. 1942. Univ. of Michigan, Dep. of Chem.)  
LINDBERG. 119

**Marie Luise Lindberg**, *Messung des Brechungsindex von Glimmermineralien in der  $\alpha$ -Richtung*. Zur Messung des Brechungsindex von Glimmermineralien in der  $\alpha$ -Richtung  $n_\alpha$  werden Körner auf eine dünne Wasserglasschicht passender Viskosität gestreut. So werden sie in ihrer Auffallsrichtung festgehalten. Ca. 1—3% stehen in der gewünschten Vertikalen. Auf das Wasserglas wird das Immersionsöl gegossen, in dem die vertikal stehenden Körner die vertikale Kontaktfläche zwischen Mineral u. Öl für den Effekt der BECKE-Linie liefern. Die Messungen stimmen gut mit denen anderer Vff. überein. (Amer. Mineralogist 31. 317—20. Mai/Juni 1946. Washington, D. C., U. S. Geol. Survey.)  
LINDBERG. 119

**Albert Lejeune**, *Die Refraktionstabellen des Ptolomeus*. Die von PTOLOMEUS gemessenen Brechungswinkel für die Einfallswinkel  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  usw. bis  $80^\circ$  für die Brechung von Luft in W. werden wiedergegeben u. diskutiert. Die Meßanordnung wird beschrieben. Bei Annahme eines  $n$  von 1,33348 stimmen sie im Mittel auf ca.  $1/2^\circ$  mit den berechneten wahren Werten überein. (Ann. Soc. sci. Bruxelles. Ser. I. 60. 93—101. 31/7. 1946. F.N.R.S.)  
LINDBERG. 119

**H. A. Bethe**, *Theorie der Beugung an kleinen Löchern*. Die Beugung elektromagnet. Strahlung durch eine Öffnung, die klein gegenüber der Wellenlänge ist, wird theoret. behandelt. Es wird eine vollständige Lsg. gefunden, die die MAXWELLSCHEN Gleichungen u. die Grenzbedingungen befriedigt; sie weicht von dem nach der KIRCHHOFFSchen Meth. gewonnenen Resultat ab. (Physic. Rev. [2] 66. 163—82. 1/15. 10. 1944. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Dep. of Physics.)  
SCHOENECK. 119

**C. L. Pekeris**, *Bemerkung zu Bethes Theorie über die Brechung elektromagnetischer Wellen durch kleine Öffnungen*. Vf. legt dar, wieweit HELMHOLTZ, KIRCHHOFF u. bes. RAYLEIGH die von BETHE (vgl. vorst. Ref.) behandelten Probleme über die Brechung elektromagnet. Wellen bereits gelöst hatten. (Physic. Rev. [2] 66. 351. 1/15. 12. 1944. New York, N. Y., Columbia Univ.)  
ROEDER. 119

**Ludo K. Frevel**, *Tabellen mit Beugungsdaten kubischer Isomorphe*. Es werden ca. 700 systemat. angeordnete Gitterkonstanten von festen Kristallen kub. Struktur sowie in einer weiteren Tabelle Strukturen, die vergleichbare Beugungsbilder liefern, mitgeteilt. Die beschriebene Meth. soll die chem. Analyse von DEBYE-SCHERRER-Diagrammen erleichtern, indem zunächst der Strukturtypus ermittelt u. dann aus der Gitterkonstanten die Substanz bestimmt wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 687—93. 15/9. 1942. Midland, Mich., The Dow Chem. Comp.)  
LINDBERG. 119

**M. J. Mich. van Eyck**, *Die magneto-optische Drehung von geschmolzenem Phosphor*. Es werden die magneto-opt. Drehung von geschmolzenem P als Funktion der Temp. zwischen 33 u.  $86^\circ$  für die Wellenlänge  $5461 \text{ \AA}$  u. ihre Dispersion im Gebiet des sichtbaren Spektr. bei  $50,8^\circ$  gemessen. Der aus der BEQUERELschen Formel errechnete Wert von 0,61 für die magneto-opt. Anomalie ist von n. Größenordnung u. beweist, daß geschmolzenes P seine beträchtliche VERDETSche Konstante der Dispersion seiner Refraktionszahl, d. h. einer starken UV-Absorption verdankt. Die opt. u. magneto-opt. Eigg. des P lassen sich vollständig mittels der klass. Elektronentheorie erklären, wenn man annimmt, daß es nur eine einzige Absorptionsbande gibt. Diese errechnet sich zu  $1078 \text{ \AA}$  ( $f = 17,15$ ). Da das P-Atom 5 Valenzelektronen aufweist, behaupten sich die 20 Elektronen seines Mol.  $P_4$  fast alle wie wirksame Elektronen. (Wis- en natuurkund. Tijdschr. 12. 143—51. Okt. 1945. Gent, Rijksuniv. Natuurk. Labor.)  
WESLY. 119

**Wilhelm Maier**, *Experimenteller Asterismus*. Die Arbeit stellt eine sehr ausführliche allg. u. spezielle experimentelle Unters. des Asterismus dar mit anschließenden eingehenden opt. Betrachtungen. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Abh., Abt. A 78. 283—380. 1943.)  
LINDBERG. 119

**Harald H. Nielsen**, *Das nahe Ultrarotspektrum des Wasserdampfes*. 2. Mitt. Die Parallel-Banden  $\nu_3, \nu_1 + \nu_3, \nu_2 + \nu_3$  und die Senkrecht-Bande  $\nu_1$ . (1. vgl. C. 1941. II. 2409.) Nach dem gleichen experimentellen Verf. wie in der 1. Mitt werden die Banden unter Verwendung eines Echeletgitters (4800 Striche/in.) aufgenommen u. die Rotationsanalyse durchgeführt. Zur Erreichung höchster Auflösung in dem Bereich starker Absorption um  $2,7 \mu$  mußte die Luft im Spektrometer mit  $P_2O_5$  getrocknet werden. Die Analyse ergibt folgende effektiven Werte für A, B u. C ( $A = h/8\pi^2 I_a, B = h/8\pi^2 I_b, C = h/8\pi^2 I_c$ ):  $A(\nu_1) = 27,26, B(\nu_1) = 14,28, C(\nu_1) = 9,17, A(\nu_3) = 26,50, B(\nu_3) = 14,40, C(\nu_3) = 9,10, A(\nu_1 + \nu_3) = 26,04, B(\nu_1 + \nu_3) = 14,16, C(\nu_1 + \nu_3) = 8,95, A(\nu_2 + \nu_3) = 29,32, B(\nu_2 + \nu_3) = 14,56, C(\nu_2 + \nu_3) = 9,06 \text{ cm}^{-1}$ . Die hieraus neu bestimmten Schwingungskonstanten  $\omega_1$  sind:  $\omega_1 = 3829,4, \omega_2 = 1654,5 \text{ u. } \omega_3 = 3940,1$ . (Physic. Rev. [2] 62. 422—33. 1/15. 11. 1942.) F. W. KRÜGER. 120

**C. C. Haworth jr. und F. C. Todd**, *Absorption im nahen Infrarot durch Wasserdampf*. Die Absorption der  $1,87 \mu$ -Strahlung durch Wasserdampf wurde mit einer sorgfältig abgeschirmten Absorptionszelle untersucht. Die Adsorption durch die Zellenfenster kann vernachlässigt werden, wenn eine abnehmbare Glasplatte nach TODD u. GAUGER (Proc. A.S.T.M. [1941] 1134.) verwendet wird. Die Messungen zeigen, daß die Absorption, bezogen auf die Masseneinheit, für gesättigten Wasserdampf bei 35, 25 u.  $15^\circ$  konstant ist, für  $0^\circ$  aber vielleicht anwächst. Luft absorbiert bei 1 at. 1,7- bis 2,6mal so stark wie Wasserdampf allein, u. zwar stärker werdend mit fallender Temperatur. Die Abhängigkeit der auf die Masseneinheit bezogenen Absorption vom Druck wurde bei  $25^\circ$  für die 1,4- u. die  $1,87 \mu$ -Bande bestimmt. Die steigende Absorption von reinem W. bei  $0^\circ$  u. die Abnahme bei steigender Temp. u. Atmosphärendruck zeigt, daß die LORENTZverbreiterung nicht der einzige Effekt sein kann. Die bekannte Verstärkung der Absorption durch Assoziation ist hier zu erkennen. (Physic. Rev. [2] 62. 298. 1/15. 9. 1942.) F. W. KRÜGER. 120

**Dudley Williams und Walter Millet**, *Die Wirkung verschiedener Ionen auf die Ultrarotabsorption von Wasser*. Die Ultrarotabsorption von W. wird von  $1-2 \mu$  mit Glaskoptik u. von  $2-7 \mu$  mit NaCl-Prisma u. CaF<sub>2</sub>-Küvetten gemessen. Bei den Banden 1,46, 1,96, 3,0, 4,7 u.  $6,1 \mu$  werden Frequenzverschiebungen von +60 bis zu  $-140 \text{ cm}^{-1}$  unter dem Einfl. gelöster Ionen (Alkali- u. Erdalkalihalogenide) beobachtet. In 2 Figuren werden die Verschiebungen zusammengestellt. Mit wenigen Ausnahmen geben größere Ionen ähnliche Frequenzverschiebungen, wie sie auch durch Temperaturerhöhung bei reinem W. erzeugt werden können. (Physic. Rev. [2] 66. 6—8. 1/15. 7. 1944. Norman, Okla., u. Gainesville, Florida, Univv.) A. REUTER. 120

**Arthur Adel und E. F. Barker**, *Ultrarotmessungen mit Gittern bei schrägem Strahlungseinfall*. Die Linienbreite im Spektrum von N<sub>2</sub>O. Nach kurzer Darst. u. Definition der grundlegenden Begriffe bei Absorptionsmessungen (Absorptionskoeffizient, Spaltweite, Linienbreite usw.) wird die Korrektur von Messungen auf unendlich schmalen Spalt eingehend behandelt. Diese Korrektur der scheinbaren gemessenen Linienbreite ist nur sinnvoll, wenn die endliche spektrale Spaltbreite kleiner als die Hälfte der Breite der Spektrallinie ist. Dies hängt mit von der Dispersion des Spektrographen ab. Besonders kleine spektrale Spaltweiten (bis zu  $0,05 \text{ cm}^{-1}$  bei  $18 \mu$ ) wurden bei einem 2400 Linien/Zoll-Gitter durch schrägen Licht-einfall erreicht. Mit dieser Anordnung wird die N<sub>2</sub>O-Bande bei  $16-19 \mu$  vermessen u. ergibt für die Rotationslinien bei  $18 \mu$  korrigierte Halbwertsbreiten von  $0,067 \text{ cm}^{-1}$ . (Rev. mod. Physics 16. 236—40. Juli/Okt. 1944. Ann. Arbor, Mich., Univ., Randall Labor. of Physics.) A. REUTER. 120

**Pietro Lombardini**, *Experimentelle Daten über das Funktionieren eines Magnetrone und eines Klystrons bei 3 cm*. Das Prinzip eines Magnetrone u. eines Klystrons werden beschrieben, sowie die mit beiden bei Wellenlängen von 3 cm durchgeführten Messungen. (Ric. sci. Ricostruzione 16. 1790—96. Dez. 1946. Florenz, Centro di studio per la fisica delle microonde.) WIEDEMANN. 121

**Louis E. Marchi, W. Conard Fernelius und James P. McReynolds**, *Die Stereochemie der Koordinatenzahl Acht*. Aus der großen Zahl der möglichen Anordnungen von 8 mono- und bidentaler Gruppen in gleichem Abstand um ein Zentralatom werden für die verschied. Klassen jeweils für 4 verschied. Konfigurationstypen (Kubus, quadrat. Archimedisches Antiprisma, Dodekaeder mit dreieckigen Flächen der Symmetrie  $V_d$  und trigonales Prisma mit zwei Extraverbindungen längs der Einheitsachse) die Anzahl der opt. aktiven und inaktiven Isomeren errechnet u.



tabellar. zusammengestellt. (J. Amer. chem. Soc. 65. 329—33. März 1943. Erratum: C. 1945. II. 936. Ohio State Univ., Chem. Labor.) WALTER SCHULZE. 123

Louis E. Marchi und James P. McReynolds, *Die Stereochemie der Koordinationszahl Acht. Optische Aktivität des Kalium-Uran IV-Tetraoxalat*. Unters. über die Möglichkeit der rein chem. Eliminierung der opt. aktiven Isomeren bei Verb. mit einem Zentralatom der Koordinationszahl 8 in kub. oder trigonal-prismat. Struktur an Hand des  $K_4U(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$ . Dieses wurde nach der Meth. von KOHLSCHÜTTER [1902] aus  $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$  gewonnen durch Umsetzung mit Strychninsulfat-pentahydrat zum Tetrastrychnin-Uran IV-tetraoxalat u. Substitution des Strychnins durch K mittels KJ. Es ließen sich durch fraktionierte Fällung des Strychninsalzes 4 opt. aktive Isomeren des  $K_4U(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$  finden, u. zwar je 1 stabile u. je eine leicht razemisierte d- u. l-Form. (J. Amer. chem. Soc. 65. 333—35. März 1943.) WALTER SCHULZE. 123

Fritz Wecker, *Luminescenzzrückgang und Teilchengröße beim druckzerstörten Zinksulfid-Phosphor*. Sedimentationsverss. an mittels hydraul. Presse druckzerstörten ZnS-Phosphoren zeigen zusammen mit mkr. Aufnahmen, daß die tatsächliche Druckzerstörung gegenüber Lichtstreuung durch Kornverkleinerung u. Risse in diesem Falle eine überragende Rolle für die Herabsetzung der Lumineszenzfähigkeit spielt. Dies wird durch vergleichende mkr. Lumineszenzaufnahmen bestätigt; es zeigt sich dabei, daß die Druckzerstörung das ganze Vol. des Kristallkorns anscheinend gleichmäßig betrifft. Ferner wird eine Verschiebung der Emission nach längeren Wellen durch die Druckzerstörung beschrieben. (Ann. Physik [5] 43. 607—15. 1943. Heidelberg, Univ., Philipp-Lenard-Inst.) R. STEIN. 125

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

Sven Werner, *Der Blitz und andere elektrische Entladungen*. Zusammenfassender Vortrag über Blitz-, Dunkel- u. Glimmentladungen u. ihre charakterist. Merkmale. Fysisk Tidskr. 42. 21—48. 1944.) R. K. MÜLLER. 131

Gerhard L. Weisser, *Eigenschaften der Korona in reinem und unreinem  $H_2, N_2$  und Ar*. (Vgl. C. 1945. II. 457.) In  $H_2, N_2$  u. Ar können keine negativen Ionen gebildet werden u. TRICHEL-Impulse werden nicht beobachtet. In  $N_2$  u.  $H_2$  bilden sich Strahlen erst bei höheren Feldern, reines Ar zeigt keine Korona. Zusatz von weniger als 0,1%  $O_2$  erzeugt in allen Gasen TRICHEL-Impulse. (Physic. Rev. [2] 61. 205. 1/15. 2. 1942. Univ. of California.) WIEDEMANN. 131

Gerhard L. Weisser und Leonhard B. Loeb, *Das Kriterium für die Bildung eines Lichtstrahls*. Lichtstrahl-Bldg. setzt ein, wenn das positive Raumladungs-Spitzenfeld einer Elektronen-Lawine das auferlegte Feld um den Faktor  $1 > K > 0,1$  übertrifft. In konfokalen parabol. Spalten wurden K in trockner Luft, Zimmerluft u.  $H_2$  bei Drucken zwischen dem Atmosphärendruck u. 200 mm Hg bestimmt, es variiert um die Faktoren 2, 15 u. 25. Die D. der Photoionisation scheint wichtig zu sein. Für Luft kann prakt.  $K = 0,1$  gesetzt werden. (Physic. Rev. [2] 62. 300. 1/15. 9. 1942. Univ. of California.) WIEDEMANN. 131

H. W. Berry, *Ionisation von Gasen durch eigene, beschleunigte Moleküle*. Die Ionisierung von Ar,  $N_2$ , He u.  $H_2$  durch schnelle neutrale Teilchen des eigenen Gases findet im Energiebereich von 1000 bis 8000 eV statt. Die Ausbeuten der Ionisierung werden in Abhängigkeit vom Wirkungsquerschnitt angegeben. Bei 5000 eV Energie sind die Werte für den Wirkungsquerschnitt in der oben angegebenen Reihenfolge 1,5, 0,9, 0,05 u. 0,2  $cm^2/cm^2$  bei 1 Torr. In diesem Bereich zeigt Ar eine kontinuierliche Abnahme der Ausbeute mit steigender Energie, während  $H_2$  u. He steigende Ausbeute haben. Bei  $N_2$  tritt ein Maximum u. ein Minimum auf. (Physic. Rev. [2] 62. 378—82. 1/15. 10. 1942. St. Louis, Mo., Washington Univ., Dep. of Physics.) RUMPF. 131

D. P. Stevenson und J. A. Hipple, *Ionisation von Argon und Neon durch Elektronenstoß*. In einer 180° Massenspektrometerröhre von 16 cm Durchmesser wurde unter Verwendung einer mit Oxyd bedeckten Pt-Elektrode als Elektronenquelle die Ionisationsausbeute-Kurve für  $Ar^+, Ar^{++}, Ne^+$  u.  $Ne^{++}$  für Elektronen unter 225 eV bestimmt. Das Magnetfeld betrug 1000 Oersted. Die Kurve für  $Ar^+$  zeigt eine Schulter bei etwa 50 eV vor dem breiten Maximum bei rund 90 eV. Das Verhältnis der Ströme von doppelt zu einfach geladenen Ionen ist in Abhängigkeit von der Elektronenenergie tabelliert. Der Verlauf der Kurven in der Nähe des Ionisationspotentials wird diskutiert. Die „Schwänze“ scheinen ein Charakteristikum



der Ionisationswirkungsquerschnitte zu sein u. nicht nur durch die Unterschiede in der Elektronenenergie bedingt. (Physic. Rev. [2] 62. 237—40. 1/15. 9. 1942. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Electric and Manufacturing Comp.)

WIEDEMANN. 131

**Willard H. Bennett und L. H. Thomas**, *Beweglichkeiten in einigen freien Elektronengasen*. In Wasserstoff, Deuterium sowie in Mischungen von H<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> u. in solchen von He u. H<sub>2</sub> wurden die Beweglichkeitskoeffizienten K der freien Elektronen u. die Beweglichkeiten der positiven Ionen bei Feldstärken E von 1 bis 2 Volt/cm bei 1 mm Hg Gasdruck (p) bestimmt. Die positiven Ionen-Beweglichkeiten sind mit der Theorie in Einklang. Für die Treibgeschwindigkeit u. der Elektronen gilt:  $\bar{u} = K(E/p)^{1/2}$ . Diese Ergebnisse können gedeutet werden bei Annahme einer Anregung von Rotationen der H<sub>2</sub>-Moleküle durch Zusammenstöße mit Elektronen. (Physic. Rev. [2] 62. 41—47. 1/15. 7. 1942. Newark, Ohio, Electronic Res. Corp.; Columbus, Ohio State Univ., Mendenhall Labor.)

WIEDEMANN. 131

**William H. Bennett**, *Beweglichkeiten in Stickstoff bei hohen Stromdichten*. Aus einer Entladung zwischen Spitze u. Halbkugel werden die durch die Gleichung  $u = KE^{1/2}$  definierten Elektronenbeweglichkeiten K bestimmt. Es ist K (in 10<sup>9</sup> elektrostat. Einheiten) für 100(%) H<sub>2</sub> 7,6; H mit 70 N<sub>2</sub> 7,8; mit 90 N<sub>2</sub> 6,9; mit 97 N<sub>2</sub> 6,8; mit 99 N<sub>2</sub> 6,2; mit 99,7 N<sub>2</sub> 5,7; mit 99,9 N<sub>2</sub> 5,0 u. für 100 N<sub>2</sub> 3,9. Bei Entladung aus einer Stahlspitze in reinem N<sub>2</sub> bildet sich an dieser ein in Luft instabiles Fe-Nitrid. Bei Mischungen mit 1% H<sub>2</sub> oder weniger geriet bei Strömen, die NH<sub>3</sub> erzeugten (0,6—2,0 mA), der Draht in Weißglut. (Physic. Rev. [2] 62. 369—71. 1/15. 10. 1942. Newark, O., Electronic Res. Corp.)

LIEPACK. 131

**David E. Debeau**, *Die Wirkung der Temperatur auf die Erzeugung des Nachglühens von aktivem Stickstoff*. Eine elektrodenlose Entladung in N<sub>2</sub> bei einem Druck von 0,5 mm Hg ruft Nachglühen hervor u. nahezu eine Verdoppelung des Drucks. Die Wirkung von Kühlung mit fl. Luft auf die Intensität des Nachglühens wurde untersucht. Die Druckänderungen können durch die fast vollständige Dissoziation von N<sub>2</sub> in der Entladung erklärt werden, die Intensitätsschwankungen durch Änderung der Geschwindigkeiten der beteiligten Reaktion. (Physic. Rev. [2] 62. 302. 1/15. 9. 1942. Univ. of California.)

WIEDEMANN. 131

**D. Bohm**, *Anregung von Plasmaschwingungen*. Sitzungsbericht. Theoret. Behandlung der Fälle, daß Plasmaschwingungen durch energiereiche Elektronen angeregt werden, die entweder in einem Strahl gebündelt sind oder sich ungeordnet bewegen. (Physic. Rev. [2] 70. 448. 1/15. 9. 1946. Univ. of Calif., Radiat. Labor.)

KIRSCHSTEIN. 131

**U. Fano**, *Über die Theorie der Ionisation bei Strahlung in verschiedenen Medien*. (Vgl. 1945. II. 953.) Die absorbierte Energie in einer Substanz, welche durch Ionisation zur Strahlung angeregt ist, wird teilweise zur Ionisation u. teilweise zur opt. Erregung benötigt. Theoret. Betrachtungen atommechan. Art werden angestellt, um zu zeigen, daß der Anteil an absorbierter Energie, welcher für die Ionisation tatsächlich gebraucht wird, um so größer ist, je höher das Ionisationspotential liegt. Das erklärt, warum das Ionisationspotential einer Substanz wenig Einfl. auf den Energiebetrag hat, welcher von der Substanz je erzeugtes Ionenpaar absorbiert werden muß. Es wird eine Näherungsrechnung für  $\epsilon$  in Anlehnung an die Theorie von BETHE durchgeführt. (Physic. Rev. [2] 70. 44—52. 1/15. 1946. Washington, Carnegie Inst.)

A. KUNZE. 131

**W. Elenbaas**, *Ähnlichkeit von Hochdruckentladungen vom konvektionsstabilisierten Typ*. Anschließend an eigene Arbeiten (vgl. C. 1935. I. 3108 u. C. 1938. I. 24) sind hier Ähnlichkeitsbedingungen abgeleitet für durch Konvektion stabilisierte Hochdruckentladungen in freier Atmosphäre oder in so weiten Röhren, daß Entladung ohne Wandeinfluß. — Wenn die zugeführte Energie hauptsächlich durch Wärme-Leitung u. -Konvektion abgeleitet wird, Strahlungs-, Dissoziations- u. Diffusions-Einflüsse vernachlässigbar sind wie z. B. bei genügend hohem Druck p, dann werden Entladungen ähnlich, wenn bei Druckänderung die pro cm Bogenlänge zugeführte Energie konstant gehalten wird u. wenn der Elektroden-Abstand sich proportional mit  $p^{-2/3}$  ändert. Auch Entladungen in verschied. Gasen sind behandelt u. Ähnlichkeits-Bedingungen dafür aufgestellt. Ein Vergleich mit den SUTTSCHEN Messungen ergibt für die theoret. Werte des Spannungsgefälles mäßige, des Bogendurchmessers genügende Übereinstimmung. (Philips Res. Rep. 1. 339 bis 359. Nov. 1946. Eindhoven, Niederlande, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken.)

MICHELSEN. 131

**K. E. Fitzsimmons**, *Untersuchungen der Schwellenfeldstärke der verschiedenen positiven Korona-Erscheinungen*. Mittels eines Oszillographen wurden die Entladungen zwischen konfokalen paraboloiden Elektroden in Luft von Atm.-Druck untersucht. Dabei wurde auf den Einfl. von Feuchtigkeit u. Stickoxyden im Spalt geachtet. Die Schwellenwerte der Feldstärke für die verschied. Korona-Erscheinungen an der positiven punktförmigen Elektrode wurde bestimmt, nämlich für: Stöße vor dem Einsetzen der Entladung, Strahlldg. vor der Entladung, stetige Korona-Stöße u. Zusammenbruch unter Funkenbildung. Die Theorie von MEEK, wonach Strahlldg. einsetzt, wenn das radiale Feld um die positive Raumladung einer Elektronenlawine das 0,1fache des Felds an der Elektrodenfläche erreicht, wurde verifiziert. (Physic. Rev. [2] 61. 175—82. 1/15. 2. 1942. Berkeley, Univ. of California, Dep. of Physics.) WIEDEMANN. 131

**C. G. Bedreag**, *Das Elektronenaustrittspotential der Alkalimetalle ist gleich der Hälfte der Ionisationsarbeit*. Es wird an Daten der Literatur gezeigt, daß für Na, K, Rb u. Cs  $I/W = 2$  ( $I =$  Ionisationsarbeit,  $W =$  Elektronenaustrittspotential), was sich auch theoret. begründen läßt. Die Beziehung muß für alle Metalle mit einem einzigen äußeren Hüllelektron gelten. Die Elektronen der elektr. u. der Wärmeleitung sind nur teilweise frei. (Rev. științifică „V. Adamachi“ 29. 167—68. April/Juni 1943. [Orig.: franz.] R. K. MÜLLER. 134

**Charles G. Smith**, *Die Quecksilberbogenkathode*. Die Theorie der thermion. Emission der Hg-Bogenkathode wird weiter entwickelt, insbes. funktionale Zusammenhänge zwischen Emissionsstrom, elektron. Rückstrom, Kathodenfall, Temp. u. Elektronendichte im Plasma angegeben u. erörtert. Durch den elektron. Rückstrom, der größenordnungsmäßig die Hälfte des emittierten Stroms betragen kann, wird die Elektronen-Temp. im fl. Hg auf ca. 4000° K gebracht, während die Atom-Temp. auf ca. 150° C bleibt. In dieses Bild passen die folgenden neuen Versuchsergebnisse, die theoret. näher diskutiert werden: a) Ein Kathodenfleck wird durch das radiale magnet. Feld eines mit der Röhre coaxialen Topfmagneten auf der Oberfläche des fl. Hg in einer kreisförmigen Rinne mit großer Geschwindigkeit herumgeschleudert, u. zwar entgegengesetzt zur Umlaufrichtung des Bogens selbst. Die Umlaufgeschwindigkeit des Flecks wird mit Hilfe von Photozelle, Verstärker u. Oszillograph in Abhängigkeit von magn. Feldstärke u. Temp. gemessen. Als Ursache der Erscheinung kommt nur die thermomotor. Kraft durch Magnetfeld u. vertikalem Temp.-Gradienten in der Randschicht des fl. Hg. in Frage. b) Durch starke induktiv erzeugte Zusatzstromstöße von  $10^{-7}$  sec. können permanent brennende Bögen bis 20 Amp. ausgeblasen werden. Der Elektronenrückstrom wird momentan gehemmt, u. der Emissionsstrom entzieht der Hg-Oberfläche so viel Energie, daß der Bogen gelöscht wird. Aus den Beobachtungen wird auf Temp.-Gradienten von  $4 \cdot 10^8$  C/cm vertikal in der oberflächenschicht des fl. Hg geschlossen. — Opt. Beobachtungen zeigen, daß der Kathodenfleck direkt auf der Fl., nicht im Dampfraum darüber, entsteht. Die zahlenmäßige Diskussion der Versuchsergebnisse steht im Einklang mit der bis dahin entwickelten Theorie (Vgl. C. 1945. II. 1785 u. 1946. I. 710.) (Physic. Rev. [2] 62. 48—54. 1/15. 7. 1942. Newton, Mass., USA, Raytheon Manufact. Co.) NIEHRS. 134

**W. Dekeyser, R. Temmerman und J. Colenbunders**, *Die Veränderlichkeit des elektrischen Widerstandes von Tellur im magnetischen Feld*. Bei verschied. Temp. werden Messungen über die Veränderlichkeit des elektr. Widerstandes von Te in transversalen Magnetfeldern bis zu 28000 Gauß ausgeführt. Da der elektr. Widerstand von polykrist. Te nicht gleichbleibend ist u. durch therm. Behandlung innerhalb weiter Grenzen verändert werden kann, werden alle Messungen an Kristallen in einer zur c-Achse im Winkel von 16° stehenden Richtung vorgenommen. Die Beziehung  $\Delta\sigma: \sigma_0 = BH^2$  wird bestätigt. Die nach HARDING berechneten Werte von B sind rund 20 mal so groß wie der durch Verss. ermittelte Wert. Aber die Übereinstimmung oder Nichtübereinstimmung ist besser als für Ge, wenn man berücksichtigt, daß HARDING nur dadurch zur Deckung mit den Meßwerten für B kommt, daß er die Länge der Einheitszelle mit 1 Å annimmt. Tatsächlich beträgt sie rund 6 Å; daher weist dieser Faktor in der HARDINGSchen Formel den Exponenten 6 auf. Das Gesetz der Veränderlichkeit von B mit der Temp. stimmt mit der Theorie besser überein. (Wis- en natuurkund. Tijdschr. 12. 183—94. April 1946.) WESLY. 135

**Marc Foex**, *Elektrische Leitfähigkeit des Thoriumoxyds bei hohen Temperaturen*. Reines, von Oxyden des Ce u. seiner Gruppe freies Thoriumoxyd wurde zwischen



600 u. 2100° in verschied. Atmosphären untersucht, wobei die Porosität der Proben etwa 24% betrug. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 215. 534—36. Dez. 1942.)

PAULI. 135

**Marc Foex**, *Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit des glasigen und kristallisierten Systems SiO<sub>2</sub>—Na<sub>2</sub>O*. Die elektr. Leitfähigkeit von Gläsern u. krist. Verb. des Syst. SiO<sub>2</sub>—Na<sub>2</sub>O folgt in Abhängigkeit von der Temp. dem Gesetz von RASCH u. HINRICHSSEN (C. 1908. I. 702.) Abweichungen sind auf Umwandlungen in dem Syst. zurückzuführen. Die sehr geringe Leitfähigkeit von SiO<sub>2</sub> steigt mit dem Geh. an Na<sub>2</sub>O rasch an. Die in Abhängigkeit von der Zus. aufgenommenen Isothermenkurven der krist. Verb. weisen 2 den Verb. 2SiO<sub>2</sub> · Na<sub>2</sub>O u. SiO<sub>2</sub> · Na<sub>2</sub>O entsprechende Höchstwerte auf. Der elektr. Widerstand der krist. Verb. ist größer als der der entsprechenden Gläser. Für SiO<sub>2</sub> ist der Bruchwert dieser Widerstände verhältnismäßig klein, für die Na-Silicate dagegen sehr groß. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 456—69. Sept./Okt. 1944. Paris, Inst. de Chim., Labor. des Hautes Températures et de Terres Rares.)

WESLY. 135

**H. Y. Fan**, *Kontakte zwischen Metallen und zwischen einem Metall und einem Halbleiter*. Mittels der Ergebnisse der wellenmechan. Theorie der Energiezustände der Elektronen in Festkörpern wird die Verteilung des Potentials u. der Elektronendichte in der Nähe von Kontaktflächen klass. behandelt. Dabei wird der unmittelbare Kontakt zwischen zwei Metallen sowie zwischen einem Metall u. einem Halbleiter diskutiert, ferner der Festkörper im Vakuum u. zwei durch einen Spalt getrennte Körper. (Physic. Rev. [2] 62. 388—94. 1/15. 10. 1942. Kunming, Nat. Tsing Hua Univ., Radio Res. Inst.)

WIEDEMANN. 135

**Kanetaka Ariyama**, *Zur Theorie der Supraleitung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1942. II. 2240 ref. Arbeit. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1063. 148—56. Nov. 1941. Tokyo, Inst. f. physik. u. chem. Forschung.)

LENZ. 136

**Stephen James Angello**, *Hall-Effekt und Leitfähigkeit von Cu<sub>2</sub>O*. Messungen der HALL-Konstanten u. der Leitfähigkeit von Cu<sub>2</sub>O ergaben, daß das Exponentialgesetz für die Temp.-Abhängigkeit nicht befolgt wird. Die Abweichung wird bedingt durch Verlust an Fehlstellenleitung mit der Zeit u. durch eine anomale Abnahme der mittleren freien Weglänge in der Gegend von 100°. Es wird ein Vers. beschrieben, der anzeigt, daß die Alterungsgeschwindigkeit bei 100° durch Anlegung eines elektr. Feldes zunimmt. (Physic. Rev. [2] 62. 371—77. 1/15. 10. 1942. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania, Randal Morgan Labor. of Phys.)

V. HARLEM. 136

**Hans Mueller und Morris H. Shamos**, *Magneto-optische Eigenschaften von ferromagnetischen Suspensionen*. Es wird die Lichtdurchlässigkeit von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspensionen unter dem Einfl. eines magnet. Wechselfeldes untersucht, 500 bis 15000 Wechsel/Sek. verursachen eine zeitunabhängige Änderung der Luftabsorption. Bei geringeren Frequenzen gehorchen die mit Photozellenverstärker u. Oszillographen untersuchten Effekte eine Zeitabhängigkeit der allgemeinen Form  $A \cos \omega t + B \cos 2\omega t$ . Durch Änderungen von Feldstärke, Frequenz oder Viskosität kann entweder A oder B zu Null gemacht werden. Dieses Verh. weist darauf hin, daß es sich um anisotrope Teilchen handelt, bei denen das induzierte magnet. Moment die gleiche Größenordnung besitzt wie das permanente Moment. Bei früheren Unterss. von HEAPS u. ELMORE (vgl. ELMORE, C. 1942. I. 1470.) war der Einfl. des induzierten Moments nicht berücksichtigt worden. Direkte Beobachtungen der magnet. Drehung von koll. Teilchen von BENEDIKT (J. appl. Physics 13. [1945.] 103) sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Untersuchung. (Physic. Rev. [2] 61. 631—34. 1/15. 5. 1942. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Techn., George Eastman Res. Labor.)

W. KLEMM. 137

**Wilfried Heller, Germaine Quimpe und Yeou Ta**, *Die magnetische und optische Anisotropie von ausgewählten mikroskopischen Kristallen und die lineare magneto-optische Anisotropie ihrer Suspensionen*. Es werden Suspensionen von sehr kleinen Kristallen von organ. (z. B. Chinon, Alizarin u. a.) u. anorgan. Substanzen (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, α-FeOOH) in ein magnet. Feld gebracht und mikroskop. beobachtet; sie stellen sich z. T.  $\parallel$ , z. T.  $\perp$  zum Feld; z. T. erfolgt die Einstellung erst in der einen Richtung, dann senkrecht dazu. Läßt man die Fl. strömen, dann erfolgt eine Einstellung in die Strömungsrichtung; aus dem für diese Änderung erforderliche Strömungsgeschwindigkeit läßt sich die Größe der magnet. Anisotropie bestimmen. Der maximale Brechungsindex steht z. T.  $\parallel$ , z. T.  $\perp$  zur längsten Achse der Kristalle. Bei der Mehrzahl der untersuchten Kristalle (aber nicht bei allen) standen Richtung des induzierten magnet. Moments u. maximaler Brechungsindex parallel. Maßgebend für



magnetoopt. Effekte sind einmal die Größe der magnet. u. der opt. Anisotropie der Kristalle, zum andern ihre Größe, Gestalt, Konzentration u. die Viskosität des Mediums. Eingehend werden dann koll. Dispersionen von  $V_2O_5$  besprochen u. die von  $\alpha$ -FeOOH untersucht. Hierbei erhielt man bei Temp. bis  $50^\circ$  einen Wechsel der Einstellung nur mit koll. Kristallen. (Physic. Rev. [2] 62. 479—86. 1/15. 11. 1942. Minneapolis, Univ. of Minnesota, School of Chem., Inst. of Techn. u. Paris, Sorbonne, Labor. de recherches phys.) W. KLEMM. 137

**W. C. Elmore**, *Die magnetische Struktur von Eisenkristallen*. Die Unters. der Streifen, die sich mit koll. Magnetit, der mit Seife geschützt ist, auf magnetisiertem Fe bildet, kann dadurch gestört werden, daß durch das Polieren Spannungen entstehen. Vf. schnitt daher aus den magnetisiertem, Si-haltigem Fe, der ziemlich große Einkristalle enthielt, Stücke, die elektr. poliert wurden. Die Lage der Kristallachsen konnte während des Ätzens festgestellt werden. Ein magnet. Feld von 10 Oersted genügte, um die Streifen hervorzurufen. Die Ergebnisse zeigen, daß in dem wegen des hohen Entmagnetisierungsfaktors als demagnetisiert anzusehenden Zustand Schichten von  $10$ — $50 \mu$  Dicke vorhanden sind, die entgegengesetzt magnetisiert sind. Dieser primären schichtweisen Magnetisierung ist eine feinere Sekundärstruktur überlagert, die wahrscheinlich nahe der Oberfläche liegt u. dendriten-ähnlichen Bezirken entgegengesetzter Magnetisierung zuzuschreiben ist. (Physic. Rev. [2] 62. 486—93. 1/15. 11. 1942. Swarthmore, Pa., Swarthmore College, Dep. of Physics.) W. KLEMM. 137

**S. T. Lin**, *Die Wirkung eines Eisenrohres auf sein magnetisierendes Feld*. Die Arbeit beschäftigt sich mit den magnetischen Feldern, die innerhalb u. außerhalb eines Eisenrohres herrschen, wenn dieses selbst sich in einem homogenen Magnetfeld befindet. Auch der Fall eines Eisenstabes im Magnetfeld wird erörtert. Theoret. Überlegungen werden mit experimentellen Ergebnissen verglichen. (Physic. Rev. [2] 66. 57—65. 1/15. 8. 1944. Kunming, China, Acad. Sinica, Nat. Res. Inst. of Phys.) ROEDER. 137

**L. H. Germer**, *Streumagnetfelder von Kobalt*. Elektronen, die streifend auf die Oberflächen entmagnetisierter Co-Einkristalle einfallen, werden von den Feldern der elementaren magnet. Bereiche abgelenkt. Die kub. Fe- u. Ni-Kristalle, die mehr als eine Richtung leichter Magnetisierbarkeit besitzen, zeigen dieses Verh. nicht, weil die äußeren Felder nur sehr schwach sind. An einer hexagonalen Spaltfläche eines Co-Kristalls gestreute Elektronen (40 kV) erzeugen auf photograph. Platten verwickelte Muster von ineinander verschlungenen Bögen, die alle gegenüber dem Primärstrahl konkav sind. Wenn die Spaltfläche mit einer dünnen elektrolyt. niedergeschlagenen Cu-Schicht bedeckt ist, werden die Muster kleiner, ändern ihren Charakter aber nicht. Die Unters. von Kristallen mit Cu-Schichten verschied. Stärke zeigte, daß die Magnetfelder eine Reichweite von ca.  $0,01$  mm von der Oberfläche haben, u. daß die maximale Intensität an der Oberfläche von der Größenordnung von  $10^4$  Gauß ist. Hexagonale Spaltflächen entmagnetisierter Co-Kristalle, die mit größter Sorgfalt hergestellt werden, haften mit Kräften bis zu  $4,9$  kg/cm<sup>2</sup> aneinander. (Physic. Rev. [2] 62. 295. 1/15. 9. 1942. Bell Telephone Labors.) F. W. KRÜGER. 137

**J. T. Grey jr.**, *Der Defekt in der magnetischen Suszeptibilität von Mangandioxyd und anderen Manganverbindungen*. An zwei verschied. Proben von  $MnO_2$  wird die magnet. Suszeptibilität bei  $30^\circ$  nahezu übereinstimmend zu  $39 \cdot 10^{-6}$  gemessen. Ferner wird die Suszeptibilität folgender Mn-Verbindungen bei Raumtemp. erstmalig bestimmt:  $K_2[Mn(C_2O_4)_2(OH)_2] \cdot 2H_2O$ ;  $K_2[MnF_6]$ ;  $K_2[Mn(C_3H_3O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ ;  $K_2[CoF_6]$ ;  $K_2[(MnF_5(H_2O))_2]$ ;  $MnS$  (rot) u.  $MnS$  (grün). In allen Fällen werden teilweise erhebliche Unterschiede gefunden, wenn man die beobachteten Suszeptibilitätswerte mit denen der Theorie unter der Annahme ungepaarter Elektronen vergleicht. Diese Unterschiede sind bei den einfachen Salzen größer als bei den Komplexverbb. u. werden inneratomaren Kräften zugeschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 68. 605—08. April 1946. Buffalo, N. Y., Univ., Chem. Labors.) FAHLENBRACH. 137

**Raymond T. Birge**, *Der Wert der Elektronenladung*. Die Werte für die Elementarladung aus der Viscosität der Luft u. den Öltropfen-Arbeiten; der Gitterkonstanten von Calcit; dem Wert der FARADAY-Konstanten sowie allen  $f(e, m, h)$  werden diskutiert. Vf. schlägt einen Wert zwischen  $4,8025$ — $4,8035 \cdot 10^{-10}$  mit einem wahrscheinlichen Fehler von  $\pm 0,002$  vor. (Physic. Rev. [2] 61. 206. 1/15. 2. 1942. Univ. of California.) WIEDEMANN. 138

Raymond T. Birge, *Der Wert des Faraday*. Der beste Wert des Faraday dürfte  $F = 96,502 - 96,516 \pm 12$  abs. Coulomb sein. Damit ergab sich  $e = 4,8025$  bis  $4,8039 \cdot 10^{-10} \pm 0,001$ . Der beste Voltmeter-Wert stimmt gut damit überein  $F = 96,488 \pm 10$  abs. Coulomb. (Physic. Rev. [2] 61. 204. 1/15. 2. 1942. Univ. of California.)  
WIEDEMANN. 138

H. I. Stonehill und M. A. Berry, *Korrigierte Konstanten für die Debye-Hückel-Theorie*. Unter Verwendung neuer Werte für grundlegende Konstanten wie  $e$  (Elementarladung)  $= 4,803 \cdot 10^{-10}$  el. st. E.  $k = 1,379 \cdot 10^{-16}$  erg/° C,  $N = 6,028 \cdot 10^{23}$ ,  $T_0$  (Gefrierpunkt)  $= 273,18^\circ$  K,  $D_{H_2O}^{25}$  (Dielektrizitätskonstante des W. bei  $25^\circ$ )  $= 78,54$  errechneten Vff. für die Faktoren  $g$  u.  $h$  in dem ersten Glied der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung folgende neue Zahlenwerte:  $g = 0,3290 \cdot 10^6$ ,  $h = 0,5103$ . (J. Amer. chem. Soc. 64. 2724—25. Nov. 1942. Bradford, Yorkshire, Techn. Coll., Chem. Dep.)  
PETSCH. 138

Albert Sprague Coolidge und Walter Juda, *Ableitung der Poisson-Boltzmann-Gleichung aus der Impulsübertragung*. Aus der Forderung, daß die elektrostat. Kräfte auf die Ionen in jedem Volumenteil einer elektrolyt. Lsg. im Mittel durch die von der BROWNSCHEN Bewegung erzeugten fiktiven therm. Kräfte ausgeglichen werden müssen, läßt sich die Gleichung von POISSON-BOLTZMANN für Gleichgewichtszustände in elektrolyt. Lsgg. ableiten. (J. Amer. chem. Soc. 68. 608—10. April 1946. Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.)  
LENZ. 138

E. H. Wiebenga, *Über quasi-thermodynamische Behandlung von Diffusionspotentialen*. Kritik der Verss. die quasi-thermodynam. Meth. rein thermodynam. zu rechtfertigen. Nachw., daß die auf Grund eines speziellen Modelles von HERMANS u. OOSTERHOFF gezogenen Folgerungen nicht einwandfrei begründet sind. Erläuterung des ONSAGERSCHEN quasithermodynam. Ausdrucks für das Diffusionspotential. Die Diffusion von W. u. ihr Einfl. auf die Ionenwanderung sowie die Anwendung der quasi-thermodynam. Formel auf Elektrolytmischungen wird im Anhang behandelt. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 273—88. Mai 1946. Utrecht, Rijks-Univ., van t'Hoff-Labor.)  
DEEG. 138

C. Droschmann, *Vorläufige Mitteilung über Versuche, die katalytische Kraft der Sauerstoffübertragung durch Kohlenstoff an der tropfenden Quecksilberkathode zu bestimmen*. (Batterien 12. 260—63. Jan./März; 267—70. April/Juli; 13. 275. Juli/Sept. 1944.)  
GEHLEN-KELLER. 138

R. H. Stokes und Barbara J. Levien, *Überföhrungszahlen und Aktivitätskoeffizienten in Zinkjodid-Lösungen bei  $25^\circ$* . Die Aktivitätskoeffizienten von  $ZnJ_2$  in wss. Lsg. bis zu Konz. von 12 Mol wurden mittels Dampfdruckmessung bei  $25^\circ$  bestimmt. Diese wurden durch EMK-Messungen von Zellen mit Überföhrung ergänzt, um die Überföhrungszahlen des Zn-Ions von 0,05—10 Mol zu ermitteln. Bis ca. 1 Mol sind die Überföhrungszahlen normal, bei höheren Konz. fallen sie schnell ab, um ab 3,5 Mol negativ zu werden. Aus diesem Grund bildet  $ZnJ_2$  weniger leicht Komplexe als das Bromid, das in dieser Hinsicht wiederum dem Chlorid unterlegen ist. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1852—54. Sept. 1946. New Zealand, Auckland Univ. College.)  
MARSEN. 138

Norman C. C. Li und Hsing Fang, *Leitfähigkeitsuntersuchungen*. 3. Mitt. *Die Grenzäquivalentleitfähigkeit von NaCl in Wasser bei Temperaturen zwischen  $15$  u.  $40^\circ$* . (1. u. 2. vgl. J. Chin. Chem. Soc. 6. [1938.] 32, 44.) Bei  $15, 20, 22, 25, 30$  u.  $40^\circ$  wurde die Äquivalentleitfähigkeit von NaCl-Lsgg. im Konzentrationsbereich 0,0004 bis 0,1 n gemessen. Die experimentellen Daten gehorchen der ONSAGER-Beziehung für starke Verdünnung. Bei anderen Konz. wird nur eine Konstante B benötigt. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1544—47. Juli 1942. Peiping, China, cath. Univ.)  
BOGENSCHÜTZ. 138

Norman C. C. Li und Wilhelm Brüll, *Leitfähigkeitsuntersuchungen*. 4. Mitt. *Die Ionen-Grenz-Beweglichkeit verschiedener einwertiger Ionen bei Temperaturen zwischen  $15$  und  $45^\circ$* . (3. vgl. vorst. Ref.) Es werden Tabellen angeführt für die Grenz-beweglichkeit von  $Na^+$ - u.  $Cl^-$ -Ionen bei  $15, 25, 35$  u.  $45^\circ$ , die auf Leitfähigkeitsdaten von LI u. FANG u. auf Überföhrungswerten von ALLGOOD, LE ROY u. JORDAN beruhen. Es werden auch ungefähre Werte für die Ionengrenz-beweglichkeiten von  $Na$  u. Acetat u. für die Grenzüberföhrungszahlen von wss. Lsgg. von NaCl u.  $NaCH_2COO$  für obige Temp. angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1635—37. Juli 1942.)  
BOGENSCHÜTZ. 138

Pierre van Rysselberghe und J. M. McGee, *Die Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von Magnesiumperchlorat*. Es wurde die Äquivalentleitfähigkeit von  $Mg(ClO_4)_2$  bei



25° in wss. Lsg. für Konz. von 0,001 bis 6,588 Äquivalenten/Liter Fl. gemessen. Ergebnisse s. Original. (J. Amer. chem. Soc. 65. 737—38. April 1943. Eugene, Oregon, Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. 138

**A. B. Garrett und Simon J. Vellenga**, *Die elektrische Leitfähigkeit von Thallium-(I)-chlorid in Äthylenglykol-Wasserlösungen*. Mit einer Wechselstrombrücke (2,4 kHz) werden die Äquivalentleitfähigkeiten der tern. Syst. von ThCl in W. bei 20, 40, 60, 80% Glykol, sowie ThCl in reinem W. u. reinem Glykol gemessen. Die nach der Meth. von DAVIES über die ONSAGER-Gleichung daraus berechneten Gleichgewichtskonstanten (K) von ThCl werden den K-Werten aus Löslichkeitsgleichgewichten mit  $K = k\gamma$  ( $\gamma$  mittlerer Aktivitätskoeff.,  $k = m_{Tl^+} + m_{Cl^-} / m_{TlCl}$ ), sowie Werten nach der Meth. von SHEDLOVSKY (C. 1938. II. 1740.) gegenübergestellt. Die nicht genügende Übereinstimmung der thermodynam. Konstanten K für das Dissoziationsgleichgewicht von ThCl u. das Ansteigen von K im tern. Syst. wird auf Assoziation, Tripelionenbdg. bzw. auf auswählende Solvatation zurückgeführt. (J. Amer. chem. Soc. 67. 225—28. Febr. 1945. Ohio State Univ., Dep. of Chem.) WALZ. 138

**Otis D. Black und A. B. Garrett**, *Die Aktivitätskoeffizienten von Thallium (I)-chlorid in Äthylenglykol-Wasserlösungen nach EMK- und Löslichkeitsdaten bei 25°*. (Vgl. vorst. Ref.) Die EMK der Zelle Tl-Hg/TlCl/AgCl/Ag wurde in W., 20, 40, 60 u. 80% Äthylenglykol (I)-W. u. in I gemessen. Weiter wurde die Löslichkeit von TlCl in 20, 40 u. 80%ig. I-W.-KCl-Lsg. u. in I-KCl-Lsg. untersucht. Aus den erhaltenen Werten wurden die Aktivitätskoeffizienten, Löslichkeitsprod., Ionisierungskonstanten für TlCl in 20, 40, 60 u. 80%ig. I-W.-Lsgg. u. in I berechnet. Ferner wurde die Löslichkeit von TlCl in I-W., Morph.-W. u. Diozan-W. ermittelt. (J. Amer. chem. Soc. 65. 862—65. Mai 1943.) LEHWALD. 139

**Benton Brooks Owen und Edward J. King**, *Die Wirkung von Natriumchlorid auf die Dissoziation von Borsäure bei verschiedenen Temperaturen*. Eine Meth. zur Best. der Dissoziation einer schwachen Säure in einer Salzlösung. Neue Normalwerte  $E^*$  u.  $K^*$  werden eingeführt, so daß die Meth. denen zur Best. der Dissoziationskonstanten in reinem W. u. in Gemischen von W. mit nichtwss. Lösungsm. entspricht. Die zur Berechnung von  $K^*$  notwendigen Werte werden bei 11 verschied. Temp. zwischen 5 u. 55° u. 7 verschied. Salzkonz. zwischen 0,02 u. 3,0 molal bestimmt. Die Potentialmessungen wurden in einer Zelle mit gepufferter Lsg. ohne fl. Verbindung bestimmt. Verschied. andere thermodynam. Größen wie  $[\gamma \cdot \gamma_{BO_2} / \gamma_{HBO_2}]_{0, M}$ ,  $\Delta H^{0*}$ ,  $\Delta C_p^{0*}$ ,  $\Delta S^{0*}$  werden berechnet u. ihre Abhängigkeit von Temp. u. Salzkonz. in Formeln u. Diagrammen dargestellt. 30 Literaturhinweise. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1612—20. Aug. 1943. New Haven, Conn., Yale Univ., Sterling Chem. Labor.) PETSCH. 139

**Cecil W. Davies**, *Das Ausmaß der Dissoziation von Salzen in Wasser*. 10. Mitt. *Dissoziationsminima*. Nach der klass. Theorie für die Dissoziation binärer Elektrolyte besagt  $\alpha^2 \cdot m / (1 - \alpha) = K$ , daß der Dissoziationsgrad  $\alpha$  bei zunehmender Konz. abnimmt. Unter Berücksichtigung der Abweichungen vom idealen Verh. können jedoch für  $f_{\pm}^2 \alpha^2 m / f_{\pm} (1 - \alpha) = K$  Konz. erreicht werden, bei denen  $f_{\pm} m / f_{\pm}$  abnimmt u.  $\alpha$  daher mit steigender Konz. zunimmt. Demnach wurde bei einer bestimmten Konz. ein  $\alpha$ -Minimum (gleichzeitig ein Assoziationsmaximum) durchlaufen. Unter Annahme einer unvollständigen Dissoziation ergaben die früheren Unters. ein Verschwinden der individuellen Unterschiede bei den gemessenen Aktivitätskoeff.,  $f_{\pm}$  in verd. Lsgg. bei konzentrierteren schien die Abweichung von der Konz. u. nicht von der Wertigkeit der Ionen abhängig zu sein. Es wurden nunmehr aus obiger Gleichung für die Ionenstärke  $J = 0,1$  bei  $f_{\pm} = 1 f_{\pm}$  berechnet u. dann die Minimumbedingungen für  $\alpha$  ermittelt u. diskutiert. Der gewonnene mathemat. Ausdruck ergab für binäre Elektrolyte zwar kein Minimum, wohl aber für die Steigung. Umrechnung der in der Literatur angegebenen  $f$ -Werte für  $ZnSO_4$  u.  $CdSO_4$  zeigte, daß  $\gamma^2 m$  ( $\gamma =$  stöchiometr.  $f$ ) ein Maximum durchläuft. Die Auswertung der theoret. Ergebnisse u. der Vgl. mit den erhältlichen Daten der Äquivalentleitfähigkeit u. Löslichkeitsbeeinflussung von Ca-Ferro- u. -Ferricyanid läßt schließen, daß für höherwertige Ionen in wss. Lsg. ein Minimum der elektrolyt. Dissoziationsgrade durchaus möglich erscheint u. überall dort Beachtung finden sollte, wo eine schnelle Änderung der Ionenstärke mit der Konz. stattfindet. Möglicherweise beeinflußt dieser Effekt die Stabilität koll. Systeme u. das bisweilen anomale elektrolyt. Verh. koll. Lsgg., erklärt das häufig in nichtwss. Lsg. auftretende Leitfähigkeitsminimum. (J. chem. Soc. [London] 1945. 460—64. Juli. Aberystwyth, Univ. Coll. of Wales, Edward Davies Chem. Labors.) LEHWALD. 139



**Terrell L. Hill**, *Einfache Näherungsbeziehung zwischen aufeinanderfolgenden Dissoziationskonstanten symmetrischer anorganischer Sauerstoffsäuren*. VI. leitet eine einfache Gleichung ab, die es ermöglicht, bei Kenntnis von 2 oder mehr Dissoziationskonstanten die bisher unbekannteren anderer symmetr. anorgan. Sauerstoffsäuren vorherzusagen, wie an Hand einiger Beispiele von Säuren einschließlich positiv geladener (wie etwa  $\text{Te}(\text{OH})_6$ ,  $\text{TeO}(\text{OH})_7$ ,  $\text{TeO}_2(\text{OH})_4$  gezeigt wird. Die Meth. wird diskutiert u. mit anderen ähnlichen verglichen. Sie ist nicht auf W. als Lösungsmittel beschränkt, sondern universell anwendbar. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1564 bis 1566. Aug. 1943. Cleveland, Ohio, Western Res. Univ., Morley Chem. Labor.) NIEMITZ. 139

**L. Bergadà Girona**, *Der Begriff der Neutralität*. GIRIBALDO (C. 1925. I. 2143. C. 1925. II. 2007; C. 1926. I. 984.) hat vorgeschlagen, statt des üblichen  $p_H$  den Begriff des  $p_B = \log [\text{H}^+]/[\text{OH}^-]$  zur Best. der wahren Rk. eines Mediums zu verwenden. Diese Anwendung wird an einigen Beispielen erläutert u. auf ihre Vorteile hingewiesen. (Ion [Madrid] 4. 312—15. Mai 1944.) R. K. MÜLLER. 139

**Terrell L. Hill**, *Mikroskopische Gleichgewichte in Ampholyten*. Bei Ampholyten kann bei gleicher Gesamtladung eine verschied. Anzahl u. Verteilung der Ladungen im Ion vorliegen, d. h. „makroskop.“ Gleichheit bei „mkr.“ Verschiedenheit. Eine Formel, die die Konz. eines beliebigen „mkr.“ Ions als Funktion der „mkr.“ Gleichgewichtskonstante, der Wasserstoffionen-Konz. u. der Gesamtkonz. an Ampholyt ausdrückt, u. eine Beziehung zwischen „mkr.“ u. „makroskop.“ Gleichgewichtskonstanten werden für den allgemeinen Fall abgeleitet. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2119—21. Nov. 1943. Western Res. Univ., Morley Chem. Labor.) WELLER. 139

**R. W. Gelbach und G. Brooks King**, *Die sekundäre Ionisierung und die Aktivitätskoeffizienten von Selenensäure*. Die EMK der Kette Hydrochinon/ $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SeO}_4/\text{Ag}$  wird bei 25° für  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ -Konz. von 0,005—0,1 mol. gemessen. Hiernach berechnet sich die sek. Ionisierungskonst. auf etwa  $1 \times 10^{-2}$ . Das Standardelektrodenpotential  $E_0$  für  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  beträgt —0,8289 Volt. Ferner wurde die Löslichkeit von  $\text{Ag}_2\text{SeO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  u. in  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1054—57. Mai 1942. Puyman, Wash., State Coll., Dep. of Chem.) LEHWALD. 140

**G. E. Coates**, *Das Standardelektrodenpotential von Magnesium*. Aus in den letzten Jahren veröffentlichten genaueren thermodynam. Daten für Mg (Bildungswärmen, Entropien u. freien Energien) berechnete Vf. das Standardpotential ( $E_0$ ) für Mg mit  $-2,375 \pm 0,005$  Volt, was bedeutet, daß Mg in Kontakt mit wss. Lsgg. stets im Zustand erheblicher anod. Polarisation ist. Für die Temperaturabhängigkeit wird die Gleichung  $E_0 = -(394210 \pm 260 + RT \ln [\text{akt. Prod.}])/193000$  angegeben. (J. chem. Soc. [London] 1945. 478—79. Juli. Magnesium Metal Corp., Res. Sect.) LEHWALD. 140

**G. E. Coates**, *Das Potential und die Lösungsgeschwindigkeit von Magnesium in Deuteriochlorwasserstoff*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurden die Potentiale (E) von korrodierendem Mg in Lsgg. von DCl in  $\text{D}_2\text{O}$ , von HCl in W., von NaCl in W. u. in  $\text{D}_2\text{O}$  gemessen u. die Korrosionsgeschwindigkeiten (J) ermittelt. Unter Verwendung einer AgCl-Elektrode ohne Flüssigkeitsverbindung als Bezugslektrode war für 0,1 n DCl— $\text{D}_2\text{O}$   $E = -1,82$  u. für 0,1 n HCl— $\text{H}_2\text{O}$   $E = -1,68$  V. Bis zu einer Säurekonz. von 0,02 n in wss. u. 0,01 n in  $\text{D}_2\text{O}$ -Lsg. blieb E ziemlich konstant, änderte sich aber unterhalb dieser Grenzen in Abhängigkeit von der Konzentration. In 3%ig. wss. NaCl bei 25° war  $E = -1,70$  bis  $-1,71$  in 3%ig. NaCl in  $\text{D}_2\text{O}$  zunächst  $-2,08$  V, später konst.  $-1,93$  bis  $-1,92$  V. Die J-Werte in  $\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{D}_2\text{O}$ -Lsgg. von HCl u. DCl waren ident., in Säurekonz. unter 0,05 n war J in  $\text{D}_2\text{O}$  größer. In 3% NaCl-Lsg. wurde bei einer Stromdichte von 0,58 mA/cm<sup>2</sup> u. 24 Std. 6,2 mg Mg in  $\text{D}_2\text{O}$  aber nur 0,23 mg in wss. NaCl pro Tag u. cm<sup>2</sup> gelöst. Nach theoret. Grundlagen sollte  $J_{\text{D}_2\text{O}} = k \cdot e^{-(1,82-2,38) \cdot 2F/RT}$ ,  $J_{\text{H}_2\text{O}} = k \cdot e^{-(1,68-2,38) \cdot 2F/RT}$  u. demnach  $J_{\text{H}_2\text{O}}/J_{\text{D}_2\text{O}} = e^{0,28 \cdot F/RT} = 54000$  sein ( $-2,38$  V =  $E_0$  für Mg in Verb. mit wss. Lsgg.). Die ähnlichen gefundenen J-Werte bei höheren Säurekonz. lassen jedoch vermuten, daß der wirkliche E-Wert keine entscheidende Wrkg. auf J hat. Auch durch Diffusionsunterschiede der Ionen ( $\text{H}^+$  u.  $\text{D}^+$ ) in das Metall (etwa 12%) kann die Differenz der J-Werte in niederen Säurekonz. nicht erklärt werden, da diese in der Fehlergrenze von  $\pm 15\%$  verschwinden würde. — Versuchsanordnung. (J. chem. Soc. [London] 1945. 480—83. Juli.) LEHWALD. 140

**Mario M. Jacopetti**, *Anodischer Angriff auf Graphit bei der Elektrolyse von Alkalichloriden*. An Graphitanoden von  $9,5 \times 5,4 \times 1,5$  cm, einer D. von 1,58, einer Durchlässigkeit von 22,7% u. eines Widerstands von etwa  $9,8 \cdot 10^{-4}$  Ohm · cm wurde

der Gewichtsverlust bei der Elektrolyse von  $KCl$  oder  $NaCl$  untersucht.  $SO_4^{2-}$ -Ionen verstärken den Angriff,  $ClO_3^-$ -Ionen setzen ihn herab. Günstig wirkt Rühren im Anodenraum, wodurch die Konz. an der Anode erhöht wird. Der Verlust in g liegt bei 100 Ampèrestunden im Mittel bei 1 g, bei 100 g  $NaOH$  im Mittel bei 50–100 g. (Rend. Accad. Sci. fisiche mat., Napoli [4] 10 (79). 180–93. 1940. Neapel, Univ., Ist. di Elettrochim.) WIEDEMANN. 141

J. Heyrovský, *Gehemmte Elektrodenreaktionen*. Oscillograph. u. polarograph. wurden Beispiele reversibler u. irreversibler Red. verfolgt. Bei den Ionen, die sich langsam abscheiden (mehrwertige Ionen hauptsächlich der Übergangselemente), entspricht die Steilheit des Einschnittes auf der  $dV/dt$ -t-Kurve nicht der Anzahl der übergangenen Elektronen. Die Einschnitte vertiefen sich z. B. bei  $Cu^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$  u.  $Bi^{3+}$  nach Erhöhung der Temp. sowie nach Zugabe größerer Konz. der  $Cl^-$ . Auch die polarograph. Strom-Spannung-Kurven weisen höhere Stufen der mehrwertigen Metalle in den  $Cl^-$ -haltigen Lsgg. auf. Nitrobenzol u. Nitromethan werden beide in saurer Lsg. reduziert unter Annahme von 4 Elektronen, der Einschnitt auf der  $dV/dt$ -t-Kurve ist jedoch bei Nitromethan durch eine langsamere Red. weniger steil. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 229–32. Okt. 1946. Praha, Českoslov. akad. věd., Polarograf. ústav.) P. ZUMAN/Prag. 141

R. H. Brown und R. B. Mears, *Ein neues Meßgerät. — Irreversible Messungen von Lösungspotentialen*. Es werden Vorteile u. Leistungsfähigkeit der reversiblen u. irreversiblen Meßmethoden von Lösungspotentialen erläutert. Die Bedeutung der Vorbehandlung der Oberflächen u. geeignete Zus. der Lsgg., wird betont. Die Leistungsfähigkeit der Meth. hängt weitgehend vom Typ der verwendeten Lsg. ab. Die Ergebnisse, die bei Anwendung von Lsgg., die eine relativ hohe anod. Polarisation erzeugen, erhalten wurden, werden mit denen bei Anwendung von Lsgg., die relativ hohe kathod. Polarisation hervorrufen, verglichen. Ferner werden Methoden angegeben, irreversible Messungen von Lösungspotentialen anzuwenden zur Unters. von Diffusion von Metallen in fester Phase, metallurg. Umwandlungen in fester Phase, Ausbreitung u. Mechanismus von Korrosion, kathod. Konservierung u. galvan. Prozesse, metall. u. nichtmetall. Überzüge. In den meisten Fällen stimmen die Ergebnisse aus Lösungspotentialmessungen mit denen, die auf anderem Wege erhalten wurden, überein. (Physic. Rev. [2] 65. 351. 15/6. 1944. Aluminium Res. Laborr.) E. SEIDEL. 142

G. E. Coates, *Konzentrationspolarisation in sauren Lösungen*. Es wurde die Konzentrationspolarisation bei hohen Stromdichten nach der Meth. von HICKLING u. SALT (C. 1943. I. 131.) für  $HCl$ -Lsgg. verschied. Konz. u. bei verschied. Temp. (bis zu  $80^\circ$ ) allein, in Ggw. von Essigsäure u. von Salzen wie  $MgSO_4$  u.  $KCl$  gemessen. Aus den erhaltenen Diagrammen wird geschlossen, daß in Ggw. von überschüssigen Neutralsalzen die Konzentrationspolarisation durch den Diffusionskoeffizienten der  $H^+$  durch die an der Elektrode haftenden Grenzschicht begrenzt wird; die Grenzschicht wird hierbei infolge der Pufferwrkg. des W. alkalisch. In rein saurer Lsg. kann die Grenzschicht nicht alkal. werden, die beobachtete Polarisation beruht wahrscheinlich auf Störungen im elektr. Gleichgewicht in der Elektrodengrenzschicht, die durch die hohen Stromdichten bedingt ist u. ein diffuses Doppelschichtenpotential gleicher Polarität wie die n. Konzentrationspolarisation verursacht. (J. chem. Soc. [London] 1945. 484–88. Juli. Magnesium Metal Corp., Res. Section.) LEHWALD. 142

James J. Lingane, *Polarographische Untersuchungen der Oxalat-, Citrat- und Tartratkomplexe von Ferri- und Ferroseisen*. Die genaue polarograph. Unters. des Verh. von  $Fe^{3+}$  in Ggw. von Na-Citrat, Na-Oxalat u. Na- bzw.  $NH_4$ -Tartrat an der Hg-Tropfelektrode zeigte, daß bei  $p_H$ -Werten  $< 6$  nur die  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ -Red. beobachtet werden kann u. die Diffusionsströme gut ausgezeichnet werden. Die 2. Red.-Stufe,  $Fe^{2+} \rightarrow Fe$ , ist im Polarogramm nur in stark alkal. Citrat u. im ammoniakal. Tartratmedium klar ersichtlich. In Oxalatlsgg. von  $p_H > 7,9$  fällt  $Fe^{3+}$  als hydratisiertes Oxyd aus. Unterhalb  $p_H 7$  ist die  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ -Red. in allen 3 Medien reversibel u. die Halbwellenpotentiale der von dem  $Fe^{2+}$ -Komplex verursachten anod. Welle sind ident. mit den Halbwellenpotentialen der von dem  $Fe^{3+}$ -Komplex bewirkten kathod. Welle. In alkal. Citrat- u. Tartratlsg. ist die Red. irreversibel u. die anod.  $Fe^{2+}$ -Welle besitzt ein positiveres Halbwellenpotential als die kathod.  $Fe^{3+}$ -Welle. Die Polarogramme deuten ferner an, daß in stark alkal. Citratlsg.  $Fe^{2+}$  u. möglicherweise auch  $Fe^{3+}$  als Hydroxocitratkomplex vorliegt u. im Tartratgebiet zwischen  $p_H 6,2$  bis 8 zwei verschied.  $Fe^{3+}$ -Komplexe vorhanden sind, von denen einer ein Hydrogentartratration zu enthalten scheint. In  $NH_4$ -Tartrat liegt  $Fe^{2+}$  als



Amminotartratkomplex vor. Die photochem. Red. von  $\text{Fe}^{3+}$  in Citrat u. Tartratlsg. kann gut an dem Verschwinden der kathod.  $\text{Fe}^{3+}$ -Welle u. Auftreten der anod.  $\text{Fe}^{2+}$ -Welle verfolgt werden. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2448—53. Dez. 1946. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. 142

D. M. Brasher und F. R. Jones, *Der Einfluß der Viskosität des Lösungsmittels auf polarographische Diffusionsströme*. Vff. zeigen, daß für die Lösungsm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  u.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (wss. Lsgg.), die durch beliebige Metallkonz. (Ti, Cd, Cu, Zn u. Pb) verursachten polarograph. Diffusionsströme umgekehrt proportional der Quadratwurzel der Viskosität des Lösungsm. sind, jedenfalls in den untersuchten Konzentrationsbereichen 0,01 bis 18,05; 0,093 bis 7,1 u. 0,1 bis 1,96 n. (Trans. Faraday Soc. 42. 775—79. Dez. 1946.) NIEMITZ. 142

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

Philip Eggleton und William Ogilvie Kermack, *Ein die Zufallsverteilung von Teilchen betreffendes Problem*. N Punkte seien auf einer Strecke der Länge L statist. verteilt. Ein Ausdruck für die mittlere Anzahl von aus genau n Punkten bestehenden Punktgruppen, welche in einem Teilintervall der Länge l liegen, wird abgeleitet. Das Problem wird auf 2 Dimensionen erweitert, wobei der Teilbereich ein Rechteck vorgegebener Kantenlänge u. -orientierung ist. Ansätze für eine Erweiterung auf 3 Dimensionen werden mitgeteilt. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, Sect. A 62. Part 1. 103—15. 1944. Edinburgh, Univ., Physiol. Dep.; Royal Coll. of Physic., Labor.) LENZ. 146

Piero Caldirola, *Über die statistische Verteilung eines Quantengases aus Partikeln mit symmetrischen Eigenfunktionen*. (Rend. Ist. lombardo Sci. Lettere, Cl. Sci. mat. natur. 77. ([3] 8). 193—200. 1943/44.) WIEDEMANN. 146

Herrick L. Johnston, *Eine Apparatur zur Messung von Joule-Thomson-Effekten in Gasen durch direkte Expansion durch ein Ventil*. Es wird ein App. zur Messung des JOULE-THOMSON-Koeff. in Gasen durch Expansion beschrieben, durch dessen Konstruktion Fehler infolge von Wärmeübergang verhindert werden. Mit der App. konnten Messungen zwischen 60—300° K bis zu 200 at Druck durchgeführt werden. Die in  $\text{H}_2$  gemessenen Werte sind unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, die zwischen 60—1700 Liter/Min. variiert wurde. Bei rascher Änderung des Eingangsdruckes stellen sich sofort die zu erwartenden Ergebnisse ein, rasche Änderungen der Eingangstemp. bringen Verzögerungen in der Einstellung der neuen Meßwerte mit sich. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2362—66. Nov. 1946. Ohio, Univ., Dep. of Chem.) BRIGITTE MÜLLER. 146

Herrick L. Johnston, Irving I. Bezman und Charles B. Hood, *Joule-Thomson-Effekte in Wasserstoff bei der Temperatur der flüssigen Luft und bei Zimmertemperatur*. Der JOULE-THOMSON-Effekt wurde nach JOHNSTON (vgl. vorst. Ref.) für Drucke bis 204 at bei Eingangstemp. von 64, 69, 75, 80 u. 288° K gemessen. Sehr reiner  $\text{H}_2$  enthielt < 0,01 Mol  $\text{N}_2$  als einzige Verunreinigung. Der Einfl. verschied.  $\text{N}_2$ -Konz. wurde geprüft u. als vernachlässigbar gefunden. Um die störende Ausscheidung von festem  $\text{N}_2$  bei sehr tiefen Temp. zu vermeiden, wurde hier der  $\text{H}_2$  unter Druck durch Holzkohle bei Kühlung mit fl. Luft gedrückt u. der  $\text{N}_2$ -Geh. so auf 0,01 Mol% reduziert. Jede der Isothermen bei tiefer Temp. zeigt ein flaches Maximum bei 150—157 at. Die Abkühlung durch den JOULE-THOMSON-Effekt bei den verschied. Maximalwerten beträgt 23,4°; 21,9°; 19,7° u. 18,4° bei 64, 69, 75 u. 80° K. Die 15°C-Isotherme zeigt eine schwache Zunahme der Steigung mit zunehmendem Druck. Die Werte werden mit den aus Zustandsgrößen berechneten Werten des JOULE-THOMSON-Effektes u. mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen. Tabellen für den 2. u. 3. Virialkoeff. bei Temp. von 58,1 bis 298,1° K u. für den mol. Wärmehalt  $\text{H}_2$ — $\text{H}_2$  in Abhängigkeit vom Druck bei 15°C werden angegeben. Eine Kurve für die Verflüssigung des  $\text{H}_2$  als Funktion von Temp. u. Druck wird aus den Messungen hergeleitet. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2367—73. Nov. 1946.) BRIGITTE MÜLLER. 146

Herrick L. Johnston, Carroll A. Swanson und Henry E. Wirth, *Der Joule-Thomson-Effekt in  $\text{D}_2$  der Temperatur der flüssigen Luft und bei Zimmertemperatur*. Der JOULE-THOMSON-Effekt wurde bei  $\text{D}_2$  bei Drucken bis zu 190 at u. 64, 69, 75, 80 u. 298° K nach JOHNSTON (vgl. vorst. Ref.) gemessen u. durch Ersatz der fl. Luft durch fl.  $\text{N}_2$  zur Verbesserung der Temp.-Kontrolle u. durch Einführung einer automat. Vakuumregulierung abgeändert.  $\text{D}_2$  wurde durch



Elektrolyse von 99,8%ig. D<sub>2</sub>O hergestellt u. über Tricresylphosphat aufgefangen. Zur Reinigung wurde über Pt-Asbest bei 300° u. durch Holzkohle bei 136 at u. Temp. der fl. Luft geleitet. Jede der Tieftemp.-Isothermen zeigt ein flaches Maximum bei 163—170 at. Die Abkühlung am Maximum beträgt 25,7°; 21,8°; 19,9° u. 16,9° bei 64, 69, 75 u. 80° K. Die Maxima sind etwas flacher als beim H<sub>2</sub>. Die molaren Wärmehalte von H werden als Funktion des Druckes bei 25° u. bei 80, 75, 69 u. 64° K angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2373—77. Nov. 1946.)

BRIGITTE MÜLLER. 146

**Raymond Lautié**, *Mitteilung über die Parachore von Sugden*. Die mol. Parachore sind weder den mol. Voll. noch den krit. Koeffizienten von GUYGE proportional. Dagegen ist der Parachor dem Prod. aus dem krit. Vol. u. der 4. Wurzel aus dem krit. Druck proportional. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 589—91. Nov./Dez. 1946. Toulouse, E.E.R.A., Labor. de Chimie Phys.)

WESLY. 148

**John E. Haggmacker**, *Eine Gleichung für die Sättigungskurve von Flüssigkeiten und Dämpfen*. V<sub>f</sub> gibt folgende p/V/T-Beziehung (unter Sättigungsbedingungen) an:

$$p = \frac{CT}{v+B} - \frac{A}{T(v+B)^2}$$

Weiter werden Ausdrücke für Summe u. Differenz der Sättigungs-Volumina von Fl. u. Dampf abgeleitet. Die Beziehungen ergeben bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten als 3-Konstanten-Gleichungen von der Art der VANDER WAALSschen oder BERTHELOTS, was an 58 Substanzen verifiziert wird. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1123—26. 18/6. 1946. Brooklyn, N. Y. Commonwealth Color and Chemical Co.)

HABERDITZL. 149

**Kozo Hirota und Osamu Kimura**, *Eine Theorie des Ludwig-Soret Effektes*. Unter folgenden Hauptannahmen werden die SORET- u. Thermoeffusionskoeff. durch einfache Überlegungen hergeleitet. 1. Die Bewegung der gelösten Moll. setzt sich aus spontanen Übergängen aus einer Gleichgewichtslage in eine andere zusammen. Der Übergang wird durch eine Anregungsenergie  $\Delta E$  ausgelöst. — 2. Die Zahl der Übergänge von einem Zustand in einen anderen ist gegeben durch  $K = \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q}$

( $k$  = BOLZMANNkonstante,  $h$  = PLANCKsches Wirkungsquantum,  $T$  = absol. Temp.  $Q(T)$ ,  $Q^*(T^*)$  = Zustandssummen des Anfangs- bzw. Endzustandes). Theoret. Ergebnisse u. experimentelle Daten sind etwa von der gleichen Größenordnung. (Bull. chem. Soc. Japan 18. 111—16. März 1943. [Orig.: engl.] Dairen, Central Labor., South Manchuria Railway Comp.)

FALKENHAGEN. 149

**Gouq-Jen Su und Chien-Hou Chang**, *Verallgemeinerte Beattie-Bridgemansche Zustandsgleichung realer Gase*. Die BEATTIE-BRIDGEMANSche Zustandsgleichung für reale Gase (Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 63. [1928.] 229.) wird in einer verallgemeinerten Form gebracht:  $\pi = \frac{\theta(1-\epsilon')}{\varphi^2} [\varphi + B'] - \frac{A'}{\varphi^2}$ , worin  $\epsilon' = c'/\varphi\theta^3$ ,  $A' = A'_0(1-a'/\varphi)$ ,

$B' = B'_0(1-b'/\varphi)$ ,  $\pi = p/p_c$  = reduzierter Druck,  $\theta = T/T_c$  = reduzierte Temp.,  $\varphi = V/V_{ci}$  = ideales reduziertes Vol. u.  $V_{ci} = RT_c/p_c$  = ideales krit. Vol. bedeuten. Die Konstanten  $A'_0$ ,  $a'$ ,  $B'_0$ ,  $b'$  u.  $c'$  haben für alle Gase die gleichen Werte:  $A'_0 = 0,4758$ ;  $B'_0 = 0,18764$ ;  $c' = 0,05$ ;  $a' = 0,1127$  u.  $b' = 0,03833$ . Die Gleichung wurde an Hand der Gase Ne, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Luft, CH<sub>4</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, He, Ar, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, n-Butan, iso-Pentan u. n-Heptan geprüft. Die Gleichung ist bis fast zur krit. D. hin gültig bei einer maximalen Abweichung von 2%. Die Allgemeingültigkeit der Gleichung für alle Gase wird angenommen. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1080—83. 18/6. 1946. Peiping, China, Nat. Tsing Hua Univ., Dep. of Chemistry.)

BRIGITTE MÜLLER. 149

**Samuel H. Maron und David Turnbull**, *Zustandsgleichung von Gasen bis zu hohen Drucken auf Grundlage der kritischen Konstante*. Von VII. wird eine für N (bis 1000 at) angegebene empir. Zustandsgleichung unter Anwendung des Prinzips der korrespondierenden Zustände auf Gase allg. erweitert. Der Kompressibilitätskoeffizient  $Z$  ist:

$$Z = PV/RT = 1 + [\beta_1/T_r + \beta_2/T_r^2 + \beta_3/T_r^4] P_r/R + [\beta_4/T_r^3 + \beta_5/T_r^5 + \beta_6/T_r^7] (P_r^2/R) + [\beta_7/T_r^3 + \beta_8/T_r^5 + \beta_9/T_r^7] (P_r^3/R) + [\beta_{10}/T_r^3 + \beta_{11}/T_r^5 + \beta_{12}/T_r^7] (P_r^4/R).$$

Die  $B_i$  sind Konstante, aus der erwähnten Stickstoffgleichung errechnet,  $T_r$ ,  $P_r$  sind reduzierte Temp. u. Drucke. Diese Gleichung ist für Drucke bis zu 1000 at u. reduzierte Temp.  $T_r = 1,55$  u. darüber hinaus anwendbar. Unter  $T_r = 1,55$  ist die Gleichung bis  $T_r = 1,30$  u. Drucken bis zu 100 at anwendbar. Ein Vgl. der vorge-

schlagenen Gleichung mit verschied. anderen üblichen Zustandsgleichungen zeigt, daß nach Ansicht der Vff. ihre Gleichung bessere Werte ergibt. Eine Gleichung für die Kompressibilitätskoeff. von Gasen wird abgeleitet. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2195—98. Sept. 1942.)

RABES. 149

A. J. de Bethune und R. D. Present, *Über die Strömung von binären Gasgemischen durch eine lange Kapillare mit einem der mittleren freien Weglänge vergleichbaren Kapillarendurchmesser.* (Vortragsbericht). Die Trennung einer Gasmischung mittels Diffusion durch eine Kapillare vom Radius  $r$  beruht auf der Tatsache, daß die Moll. verschied. MM. u. mittlere Geschwindigkeiten haben. Ist die mittlere freie Weglänge  $\lambda \gg r$ , so hat der Trennfaktor ein Maximum, bei  $\lambda \ll r$  tritt keine Trennung ein. Vff. behandeln den Fall  $\nu \approx r$  u. leiten Strömungsgleichungen ab, die integriert den Trennfaktor als Funktion der Eintritts- u. Austrittsdrucke ausdrücken. Die Theorie wird quantitativ durch Verss. über die Strömung u. Trennung verschied. Gasgemische durch verschied. poröse Medien geprüft. (Physic. Rev. [2] 69. 259. 1/15. 3. 1946. New York, N. Y., SAM Labor.)

FREIWALD. 149

H. Van Dijk, *Bestimmung der thermodynamischen Temperaturen zwischen 1,5 und 0,25° K.* Zur Best. der thermodynam. Temp. zwischen 1,5 u. 2,25° K bediente sich Vf. eines bereits früher bei Unterss. von Fe-Ammoniumalaun verwendeten Calorimeters (vgl. C. 1941. I. 1522), nachdem dies auf die Bedürfnisse für die Messungen von  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  zugeschnitten war. Das Verf. wurde von W. H. KEESOM entwickelt. Zur Messung der Temp. wurden zwei Verff. angewendet: 1. Widerstandsmessung mit einem Phosphorbronzedraht. Mit diesem Verf. wurden die Temp. unterhalb 0,3° K ungenau. 2. Bei tieferen Temp. wurden diese durch Best. der Selbstinduktion einer Spule mit der ANDERSON-Brücke gemessen. Zur Vermeidung von Stromwärme bei tiefsten Temp. wurde die App. so entwickelt, daß bei Stromstärken bis 0,5 mA gearbeitet werden konnte. Mit Hilfe beider Verff. wurde die Wärmekapazität eines  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ -Zylinders gemessen. Die magnet. Temp. wurden aus der Formel  $L = 20,470 + (6,833/T$  bis 0,096) mH nach BLEANEY u. SIMON (C. 1940. I. 1152.) berechnet. Die spezif. Wärme der Vers.-Substanz wurde bei Feldstärken von 0, 1850, 3900 u. 10250 Oerstedt gemessen u. die Temp. bei der Entmagnetisierung bei gleichen Feldstärken bestimmt. Die Berechnung der thermodynam. Temp. aus den magnet. Temp. zeigte, daß die absol. Temp. niedriger ist als die magnet. Temp.; die Differenz nimmt mit fallender Temp. zu, um dann plötzlich bei 0,3° K abzusinken. Die Beziehungen zwischen magnet. Temp. u. Suszeptibilität sowie zwischen spezif. Wärme u. Entropie werden besprochen. (Physica 12. 371—95. Sept. 1946. Leiden, Holland, Kamerlingh Onnes Labor.)

A. WALTER. 149

R. N. Rai, D. S. Kothari, *Löchertheorie und flüssiges HeII.* Vf. versucht die FÜRTHSCHE Behandlung des klass. Falles aus der formalen Ähnlichkeit zwischen Löchertheorie u. kinet. Gastheorie, auf den ausgearteten Fall u. seine mögliche Anwendung auf fl. He II zu erweitern. Als befriedigend wird festgestellt, daß die berechnete Diskontinuität die experimentell beobachtete um 5 cal/g übersteigt, hingegen ist die Temp. des  $\lambda$ -Punktes, durch den theoret. Ausdruck gegeben 12,9, also fast 5mal größer als die beobachtete, woraus Grenzen u. Schwächen des versuchten Ansatzes erhellen. (Proc. nat. Inst. Sci. India. 10. 393—96. 22/10. 1944. Delhi, Univ.)

E. W. HAAS. 149

Raymond Defay, *Die allgemeinen Bedingungen der globalen dynamischen Azeotropie.* Vf. ergänzt die Bedingungen für die globale Azeotropie bei einer Transformation in einem geschlossenen System. Sämtliche Verhältnisse von Geschwindigkeiten müssen konstant bleiben; das System muß stets indifferent sein. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 29. 465—75. 1943.)

WIEDEMANN. 150

Eric M. Stoddart, *Die Änderung des Dampfdrucks von Distickstofftetroxyd und der Dampfdichte von Distickstofftrioxyd unter Einfluß der Trocknung.* Im Gegensatz zu den Ansichten von SMITS u. Mitarbeitern (J. chem. Soc. [London] 1926. 2663) u. früheren Autoren wird nunmehr festgestellt, daß beim Trocknen von  $N_2O_4$  mit  $P_2O_5$  keine Änderungen der physikal. Eigg. stattfindet, vielmehr beruht eine scheinbare Dampfdruckerhöhung auf Entw. von  $O_2$ , der bei der bereits bei Raumtemp. einsetzenden Bldg. einer Verb.  $P_2O_5 \cdot 2NO$  abgespalten wird. Diese Anlagerungsverb. wird auch beim Trocknen von dampfförmigem  $N_2O_3$  gebildet, wodurch ein an  $N_2O_4$  angereichertes Gas entsteht, das eine höhere D. aufweist. — Es werden 3 App., die für diese Verss. verwendet wurden, beschrieben. (J. chem. Soc. [London] 1945. 448—51. Juli. Knight's Hill, S. E., Norwood Technical Inst.)

LEHWALD. 150



**R. Vandoni und R. Viala**, *Untersuchung von Mischungen von Salpetersäure und Essigsäureanhydrid nach dem Dampfdruckverfahren*. Die Best. der Dampfdrucke von verschied.  $\text{HNO}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{O}$ -Mischungen nach dem dynam. u. stat. Verf. liefert übereinstimmende Werte u. bestätigt die Ggw. von *Acetylnitrat*  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$  u. die Bldg. von  $\text{N}_2\text{O}_5$ . (Mém. Serv. chim. État 32. 80—86. 1945. Paris.)

WESLY. 150

**Warren W. Ewing, Charles F. Glick und Herbert E. Rasmussen**, *Dampfdruck-Temperaturbeziehungen und -wärmen von Lösung und Verdünnung des binären Systems Manganonitrat-Wasser*. (Vgl. C. 1946. II. 1683.) Dampfdruckmeßergebnisse für das Syst.  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  von 16,89—80,32%lg. Lsgg. bei 20, 25, 30 u. 40, für gesätt. Lsgg. des Hexa-, Tetra- u. Dihydrats bzw. für Gemische von Hexa- u. Tetrahydrat, sowie Verdünnungswärmen u. integrale Lösungswärmen für  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Anhydrid bei 25° werden angeführt. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1445—49. Juni 1942. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ., William H. Chandler Chem. Labor.)

LEHWALD. 150

**Hugh M. Spencer und Gordon N. Flannagan**, *Empirische Gleichungen für die spezifische Wärme von Gasen*. Es werden einfache empir. Gleichungen für die Temp.-Abhängigkeit der spezif. Wärme mehratomiger Gase gegeben, deren Koeff. für folgende Gase aus spektroskop. Messungen vorliegen:  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  iso-Butan, n-Butan,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CD}_2\text{O}$ ,  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClF}$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ , n-Heptan, n-Hexan,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{CH}_4$ , 2-Methylbutan,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , n-Octan, n-Pentan,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{PH}_3$ , P(2-atomig), P(4-atomig),  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , Tetramethyl-methan,  $\text{CSCl}_2$ ,  $\text{PSCl}_3$ ,  $\text{CBrCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Die maximale u. prozentuale Abweichung von der Gleichung im jeweils betrachteten Temp.-Bereich wird ebenfalls für alle Gase angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2511—13. Okt. 1942. Charlottesville, Va., Univ. of Virginia, Cobb Chem. Labor.)

BRIGITTE MÜLLER. 151

**C. Howard Shomate und Oscar A. Cook**, *Tief-Temperatur-Wärmekapazitäten und Hoch-Temperatur-Wärmeinhalt von  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$* . (Vgl. C. 1947. 318.) Die Molwärmen von  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Struktur des Gibbsits) (I) u.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Struktur ähnlich dem Bayerit) (II) werden zwischen 52,8° K (I: 3.213; II: 2.179 cal/Grad) u. 296,5° K (I: 44,27; II: 31,13 cal/Grad) gemessen. Für die Entropien werden Gleichungen mit der DEBYE- u. der EINSTEIN-Funktion angegeben. Die molalen Entropien (298,16° K) betragen: I:  $33,51 \pm 0,1$ ; II:  $23,15 \pm 0,1$  cal/Grad/Mol. Die Wärmeinhalte ( $H_T - H_{298,16}$ ) werden nach der SHOMATE u. NAYLOR (C. 1946. I. 2349.) „drop“-Meth. für I bis 423,5 u. für II bis 520,1° K gemessen u. außerdem die daraus berechneten Entropien ( $S_T - S_{298,16}$ ) mitgeteilt. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2140—42. Nov. 1946. Berkeley, Calif., U.S. Dep. of the Interior, Bureau of Mines, Pacif. Exper. Stat.)

LACMANN. 151

**K. K. Kelley**, *Spezifische Wärme von Zirkoniumdioxid bei niedrigen Temperaturen*. Die spezif. Wärme von krist.  $\text{ZrO}$  wurde nach der Meth. von KELLEY (C. 1941. II. 1254.) zwischen 52 u. 298° K gemessen u. die Werte in einer Tabelle wiedergegeben. Die Entropie beträgt  $S_{298,16}^\circ = 12,03 \pm 0,08$  cal/Mol/Grad, die Entropie u. die freie Energie der Bldg. aus den Elementen  $\Delta S_{298,16}^\circ = -46,5$  u.  $\Delta F_{298,16}^\circ = -244,200$  cal/Mol. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 377. April 1944. Berkeley, Calif., U.S. Bur. of Mines, Pacif. Exper. Stat.)

GEHLEN-KELLER. 151

**C. H. Shomate und K. K. Kelley**, *Spezifische Wärmen der Nitrate von Mg, Ca, Ba und Al bei tiefen Temperaturen*. In der üblichen App. (vgl. KELLEY, C. 1941. II. 1254.) wurden die spezif. Wärmen der trockenen Nitrate von Mg, Ca, Ba u. Al für den Temp.-Bereich von 52—298° K gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabellen u. Kurven zusammengefaßt; dabei zeigt die Kurve von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  zwei Anomalien, die sich als Zacken bei 88,5° K u. 287,8° K bemerkbar machen. Für die molalen Entropien bei 298,16° K wurden folgende Werte errechnet:  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$   $39,2 \pm 0,5$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $46,2 \pm 0,7$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$   $51,1 \pm 0,3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $111,8 \pm 1,9$ . Aus diesen Entropiewerten u. den Daten für  $\Delta H_{298,16}$  u.  $\Delta S_{298,16}$  ergaben die freien Bildungsenergien aus den Elementen bei 298,16° K:  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$   $-140,620 \pm 340$  cal/Mol.;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $-177,360 \pm 420$ ;  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$   $-189,940 \pm 500$ ;  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $-526,230 \pm 730$ . (J. Amer. chem. Soc. 66. 1490—92. Sept. 1944. Berkeley, Calif., Western Region, Bureau of Mines, U. S. Dep. of the Interior.)

WALTER SIMON. 151

**K. K. Kelley**, *Spezifische Wärmen von Titan und Titanocarbide für tiefe Temperaturen*. Mitteilung der Temperaturabhängigkeit der spezif. Wärme von Ti u. TiC für den Temperaturbereich von 51 bis 298° K; n. Temperaturgang. Durch graph.



Integration der Meßkurven u. Extrapolation derselben für Temp. unterhalb 50,12° K ergab sich für Ti eine Entropie bei 298,16° K von  $7,24 \pm 0,07$  (cal/Grad/Mol), für TiC von  $5,8 \pm 0,1$  (cal/Grad/Mol). Die Extrapolation wurde für Ti nach der DEBYE-Funktion D (358/T), bei TiC nach dem T<sup>3</sup>-Gesetz vorgenommen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 865—66. 11/9. 1944. Berkeley, Calif.) DEEG. 151

Harry Seltz, F. J. Dunkerley und B. J. DeWitt, *Wärmekapazitäten und Entropien von Molybdän- und Wolframtrioxyd*. In einem bereits früher (McDONALD u. SELTZ C. 1940. I. 1153.) beschriebenen u. weiterentwickelten Calorimeter wurden die C<sub>p</sub>-Werte von MoO<sub>3</sub> u. WO<sub>3</sub> zwischen 70 u. 298° K gemessen u. weitere therm. Daten hieraus berechnet.—MoO<sub>3</sub>: S<sub>298,16°K</sub> 18,68 ± 0,3 cal/Grad. C<sub>p</sub> = 14,1 + 12,1 · 10<sup>-3</sup> · T. ΔH = -174600 - 4,0 · T + 4,9 · 10<sup>-3</sup> · T<sup>2</sup> - 3,30 · 10<sup>5</sup> · T<sup>-1</sup>. ΔF° = -174600 + 4,0 · T · lnT - 4,9 · 10<sup>-3</sup> · T<sup>2</sup> - 1,65 · 10<sup>5</sup> T<sup>-1</sup> + 35,89 · T. —WO<sub>3</sub>: S<sub>298,16°K</sub> = 19,90 ± 0,2 cal/Grad. ΔH = -194800 - 0,73T + 3,24 · 10<sup>-3</sup> · T<sup>2</sup> - 2,816 · 10<sup>5</sup> T<sup>-1</sup>. ΔF° = -194800 + 0,73T · lnT - 3,24 · 10<sup>-3</sup> · T<sup>2</sup> - 1,408 · 10<sup>5</sup> T<sup>-1</sup> + 57,10T. (J. Amer. chem. Soc. 65. 600—02. April 1943. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol., Dep. of Chem.) LEHWALD. 154

Donald D. Wagman, John E. Kilpatrick, William J. Taylor, Kenneth S. Pitzer und Frederick D. Rossini, *Enthalpien, Freie Enthalpien und Gleichgewichtskonstanten einiger Reaktionen zwischen O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C, CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>*. Vfl. geben eine Zusammenfassung früherer statist. Berechnungen, die, soweit notwendig, auf die neuesten Werte der eingehenden Konstanten umgerechnet werden. Frühere experimentelle Bestimmungen der spezif. Wärme u. der Enthalpie des Graphits u. des Diamants werden krit. zusammengefaßt. Es ergeben sich äquidistante, tabellar. dargestellte Werte für die thermodynam. Funktionen des O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> u. CO bis 5000° K, des CO<sub>2</sub> bis 3500° K, des H<sub>2</sub>O bis 3000° K, des Graphits u. des CH<sub>4</sub> bis 1500° K u. des Diamants bis 1200° K. Die Standard-Bildungsenthalpien des H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO u. CH<sub>4</sub> werden krit. zusammengefaßt, der Wert für H<sub>2</sub>O ändert sich durch Korrekturen zu -68,3174 ± 0,0096 kcal/Mol, aus neueren Daten ergibt sich für CO aus Graphit -26,4157 ± 0,0307 kcal/Mol. Außerdem werden die thermodynam. Daten für die Verdampfung des W. korrigiert, es ergibt sich ΔH = 10,5195 ± 0,0031 kcal/Mol, ΔG = 2,0548 ± 0,0010 kcal/Mol u. ΔS = 28,390 ± 0,012 cal/grad. Mol. Die Umwandlungswärme des Graphits in Diamant wird für Temp. zwischen 0 u. 1200° K u. für Drucke zwischen 1 u. 20000 at berechnet u. tabellar. u. graph. dargestellt. Schließlich werden Enthalpien u. freie Enthalpien für folgende Rkk. tabellar. für Temp. bis 1500° K angegeben: C + CO<sub>2</sub> = 2CO, C + H<sub>2</sub>O = CO + H<sub>2</sub>, CO + 1/2 O<sub>2</sub> = CO<sub>2</sub>, CO + H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> + 1/2 O<sub>2</sub> = CO + 2H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> = 2CO + 2H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O = CO + 3H<sub>2</sub> u. CH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>. Die Gleichgewichtskonstanten werden in demselben Temperaturbereich graph. dargestellt. (J. Res. nat. Bur. Standards 34. 143—61. Febr. 1945. Washington, D. C., Nat. Bur. of Standards, Thermochemical Labor.; American Petroleum Inst.) WITTIG. 154

J. E. Haggmacker, *Die Verdampfungswärme als Funktion des Druckes und der Temperatur*. Aus dem analyt. Ausdruck für die Sättigungskurven von Fl. u. Dämpfen wird eine Gleichung für die Verdampfungswärme als Funktion von Druck u. Temp. abgeleitet, die auf alle Substanzen angewendet werden kann, deren krit. u. Dampfdruckdaten bekannt sind. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1633—34. Aug. 1946. Brooklyn, N. Y., Commonwealth Color and Chem. Co.) LEHWALD. 155

E. A. Guggenheim, *Statistische Thermodynamik von Mischungen mit verschwindender Mischungsenergie*. Die Abhandlung befaßt sich mit „halb-idealen“ Mischungen, die beim Mischen keine Energie- u. Vol.-Änderungen aufweisen, ohne das RAOULTSche Gesetz von der Proportionalität zwischen Partialdampfdruck u. Molenbruch zu befolgen. Von früheren, auf kompliziertere Art abgeleiteten Formeln für die binären Mischungen aus Moll. A u. B ausgehend, deren Art A je 2 u. Art B je 1 Gitterbauplatz eines Rauggitters erfüllen können, ist es gelungen, eine mathemat. elementare Ableitung der thermodynam. Formeln für Systeme mit Nullwerten der Mischungsenergie u. der Vol.-Änderung zu geben. Zuerst werden Formeln für Kettenmoll. A, die jedes r u. Moll. B, die jedes 1 Platz besetzen, entwickelt. Dabei können die Ketten sowohl verzweigt wie auch verbiegbare sein. Schließlich wird eine allgemeine Formel für die Anzahl bestimmter Anordnungen einer beliebigen Zahl verschied. Typen von Moll. mit jeweils eigenen geometr. Eigg. erhalten. Hieraus werden die thermodynam. Eigg. solcher Mischungen abgeleitet, wenn die Mischungsenergie Null ist. Insbesondere erhält man eine Verallgemeinerung

des RAOULTSchen Gesetzes. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 183. 203—12. 30/11. 1944. Imper. Coll. Science.) v. EICHBORN. 155

**E. A. Guggenheim**, *Statistische Thermodynamik von Mischungen mit nicht-verschwindender Mischungsenergie*. (Vgl. vorst. Ref.) Die thermodynam. Eig. von Mischungen, deren Mischungsenergie nicht verschwindet, können aus der Formel für die Anzahl  $g(N_1)$  unterscheidbarer Anordnungen beliebig viel verschied. Moll.-Typen  $i$  (vertreten durch je  $N_i$  Moll.), die sich durch die Anzahl  $r_i$  besetzter Gitterplätze je Mol. unterscheiden (vgl. l. c.), nicht bestimmt werden. Die kompliziertere (Größe  $g(N_1, W)$ ) wird benötigt, welche die Anzahl unterscheidbarer Konfigurationen der zwischenmolekularen Energie  $W$  bedeutet. Es wird eine kombinator. Formel für  $g(N_1, X_{ij})$ , die Anzahl der Anordnungen im Gitter erhalten; dabei bedeutet, wenn  $z$  die Zahl der Nachbarplätze um einen gegebenen Platz,  $z X_{ij}$  die Zahl der Paare von Nachbarplätzen, von denen der eine durch Mol.-Typ  $i$ , der andere durch ein Mol. des Typs  $j$  besetzt ist. Diese Formel dient zur Ableitung der thermodynam. Eig. der Mischungen, in der Annahme, daß die zwischenmolekulare Energie als Summe von Termen betrachtet werden kann, deren jeder von einem Paar solcher Nachbarplätze beigesteuert wird. Die Summierung über alle Summenbeträge der zwischenmolekularen potentiellen Energie  $W = z \sum_{ij} X_{ij} W_{ij}$ , die in der freien Energie auftritt, kann ersetzt werden durch den Term  $g(N_1, W) \exp(-W/kT)$ , wo  $W$  der Wert von  $W$  beim Maximum der Funktion  $g(W) \exp(-W/kT)$ . Zur Ermittlung der Form der Funktion  $g(N_1, W)$  dienen die Erwägungen, daß die freie Energie des Systems bei gegebener Temp. u. Zus. der Größe des Systems proportional u. daß sie eine kontinuierliche Funktion von  $W$  in der Nähe von  $W = 0$  sein muß; ferner die Annahme, daß die Bedingungen, die  $g(N_1, W) \exp(-W/kT)$  als Funktion von  $W$  zum Maximum machen, den Bedingungen eines „quasi-chem. Gleichgewichts“ zwischen den wahlweisen Methoden der Besetzung eines Paares benachbarter Gitterplätze äquivalent sind. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 183. 213—27. 30/11. 1944.) v. EICHBORN. 155

**John L. Morrison**, *Die Deutung der Druckabhängigkeit von Akkommodationskoeffizienten*. AMDUR (C. 1946. I. 302) erklärt die Druckabhängigkeit des Akkommodationskoeff. von Gasen durch ihre LANGMUIR-Adsorption. Dies trifft sicher bei  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $CO$  u.  $O_2$  zu. Es wird nun gezeigt, daß bei den Edelgasen die Druckabhängigkeit auf Verunreinigungen wie  $O_2$  u.  $H_2$  zurückzuführen ist, die entsprechend ihrem jeweiligen Partialdruck nach LANGMUIR adsorbiert werden u. dadurch den Akkommodationskoeff. beeinflussen. (J. chem. Physics 14. 466. Juli 1946. Edmonton, Canada, Univ.) SCHÜTZA. 158

**I. Amdur, Margaret McCormack Jones und H. Pearlman**, *Akkommodationskoeffizienten von mit einer Gasschicht bedecktem Platin*. Exakte theoret. Beziehungen für die Strahlung, Leitung des Drahtes u. freie Molekulleitung entlang des Prüfdrahtes werden aufgestellt, die physikal. Konstanten angegeben u. daraus der Akkommodationskoeff. berechnet. Der mittlere Akkommodationskoeff. bei Raumtemp. für die 5 einatomen Gasen: He, Ne, Kr, Ar, Xe u. für die 5 zweiatomen Gasen:  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  u.  $O_2$  wird bestimmt. (J. chem. Physics 12. 159—66. Mai 1944. Cambridge, Mass., Mass. Inst. Techn., Res. Labor. Phys. Chem.) JÄGER. 158

**Lloyd B. Thomas und Francois G. Olmer**, *Der Akkommodationskoeffizient von Quecksilber an Platin und die Verdampfungswärme von Quecksilber*. Der Akkommodationskoeffizient ( $a$ ) von Hg an Pt wird bei Drucken von  $0-15 \cdot 10^{-4}$  mm bestimmt.  $a$  ist 1, wenn zwischen dem Heizdraht (Pt) u. der Gefäßwand die Temp.-Differenz sich dem Wert Null nähert, er nimmt um  $0,08$  pro  $100^\circ$  Temp.-Differenz ab. Vff. entwickeln eine Meth. zur Best. der Verdampfungswärme des Hg bei ungefähr  $10^\circ$ . Sie beträgt  $14920$  cal. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2190—95. Sept. 1942. Columbia, Mo., Univ. of Missouri, Dep. of Chem.) LACMANN. 158

**Lloyd B. Thomas und Francois Olmer**, *Die Akkommodationskoeffizienten von He, Ne, Ar,  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  und Hg an Platin als Funktion der Temperatur*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird eine App. beschrieben, die eine gleichmäßige Temp. der verschied. Abschnitte des Heizgitters garantiert. In dieser App. werden die Akkommodationskoeffizienten von He, Ne, Ar,  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  u. Hg für Drucke von  $0,01-0,05$  mm bei verschied. Temp. gemessen u. mit den bereits bekannten Werten verglichen. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1036—43. Juni 1943. Columbia, Mo., Univ., Chem. Labor.) LEHWALD. 158

**Fusao Ishikawa und Kotora Yagi**, *Über die thermische Leitfähigkeit binärer Systeme:  $CO-CO_2$  und Luft-Aceton*. Im bin. System  $CO-CO_2$  folgt die Wärmeleitfähigkeit dem Mischungsgesetz, im Syst. Luft-Aceton zeigt sich eine geringe



negative Abweichung davon. CO kann in CO<sub>2</sub> mittels der Wärmeleitfähigkeit auf 0,12% genau, Aceton in Luft auf 0,05—0,06% genau nachgewiesen werden. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1119/20, Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 22. Nr. 1. 1—2. Jan. 1943. [Orig.: engl.] WIEDEMANN. 158

**K. G. Denbigh**, *Bemerkung zur Bestimmung der Prandtl'schen Zahl bei Flüssigkeiten*. Die für die Theorie der Wärmeübertragung wichtige PRANDTL'sche Zahl Pr ist definiert durch  $Pr = c_p \cdot \eta / k$ , wobei  $c_p$  die spezif. Wärme bei konstantem Druck,  $\eta$  die Viskosität u.  $k$  die therm. Leitfähigkeit bedeutet. Für einatomige Gase ist die modifizierte PRANDTL'sche Zahl (mit  $c_v$  statt  $c_p$ ) temp.-unabhängig u. beträgt 0,4; tatsächlich ist der Wert für alle Gase — auch mehratomige — 0,4—0,6. Bei Fl. variiert Pr zwischen 3 bis über 10000. Es wird gezeigt, daß für W. u. eine Reihe organ. Fl. näherungsweise die Beziehung gilt:  $\log Pr = 0,2 \cdot \Delta H / RT - 1,8$  ( $\Delta H$  ist die latente Verdampfungswärme.) (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Comm. 65. 61—63. Febr. 1946. Southampton, Univ., Coll.) HENTSCHEL. 158

**R. J. Finkelstein**, *Normale Reflexion von Stoßwellen*. Hinweis auf eine Arbeit, in der der Druck, der bei Reflexion einer Stoßwelle auftritt, mathemat.-analyt. berechnet wurde. Die Überlegungen wurden auf Fl. u. Gase ausgedehnt, in denen Schallwellen an starren Wänden reflektieren. Im W. ist der Stoß kürzer u. der Impuls kleiner als die akust. Überlegungen ergeben, in Gasen dagegen entspricht der gemessene Impuls der Theorie. (Physic. Rev. [2] 69. 677. 1/15. 6. 1946. Washington, D. C., Navy Dep., Bureau of Ordnance.) ROEDER. 159

**A. van Itterbeek und L. Lauwers**, *Messung der Schallgeschwindigkeit in gasförmigem Ammoniak*. Vf. bestimmten zwischen 242 u. 302° absol. u. 0,26 u. 0,99 at die Ultraschallgeschwindigkeit  $v$  von gasförmigem NH<sub>3</sub> für 514,5 kHz. Für die Druckabhängigkeit von  $v$  wurde für konstantes T linearer Verlauf gefunden; für  $v_p = 0$  wurde erhalten: 403,3 m/Sek. bei 241,1° u. 407,5 bei 254,1°. Aus den Messungen berechnet sich der 2. Virialkoeff. zu —0,01126 bei 242,1° u. —0,01017 bei 254,1°, in Übereinstimmung mit den von HOLST (1914) erhaltenen Werten. Für ( $c_p/c_v$ ) bei  $p = 0$  ergab sich 1,368 (—31,0°), 1,336 (—19,0°), 1,307 (—9,0°), 1,305 (0°) u. 1,277 (28,4°). (Physica 12. 241—44. Juli 1946. Löwen, Belgien, Studiecentrum voor Wetenschappelijke en Toegepaste Koeltechniek.) FUCHS. 159

**Hans Bömmel**, *Die Messung der Geschwindigkeit und Absorption von Ultraschall in Gasen vermittelst der optischen Methode*. Einige Verss., welche die Eignung der DEBYE-SEARS-Effekte für Schallgeschwindigkeitsmessungen in Gasen u. Dispersionsmessungen bei höheren Frequenzen prüfen. Die prinzipielle Versuchsanordnung, der Gasbehälter, die Quarzhalterung der Sender u. die Frequenzbest. werden ausführlich beschrieben. Es ergeben sich für die auf 0° red. Schallgeschwindigkeiten von Ar; CO<sub>2</sub>; O<sub>2</sub>; N<sub>2</sub> u. entsprechend  $307,8 \pm 0,9$ ;  $268,3 \pm 0,7$ ;  $316,6 \pm 0,9$ ;  $336,6 \pm 1,0$  wobei als Bezugswert für Luft 331,5 m/sec angenommen wurde. Beispielsweise ergab sich die Schallgeschwindigkeit in CO<sub>2</sub> um etwa 3,8% höher als Hörfrequenzen. Nun besitzt CO<sub>2</sub> zwischen 15 u. 1000 kHz ein Dispersionsgebiet, das durch den Ausfall von Knickschwingungen u. von symmetr. Valenzschwingungen u. der hierdurch verringerten spezif. Wärme entsteht. Die gesamte Schallgeschwindigkeitszunahme beträgt nach WALLMANN 3,7%; dies stimmt gut mit dem Ergebnis des Vf. überein, da die von diesem verwendeten 3 Frequenzen 951, 2853 u. 4755 kHz alle oberhalb des Dispersionsgebiets liegen. Weiter wird eine Meth. aufgezeigt, die es ermöglicht, aus der Messung der Halbwertsbreite der Beugungsmaxima die Schallabsorption zu bestimmen. (Helv. physica Acta 18. 3—20. 1945. Zürich, Univ., Physikal. Inst.) FALKENHAGEN. 159

**K. Schuster**, *Die Messung mechanischer und akustischer Widerstände*. Ausführliche Übersicht über Definitionen u. Meßmethoden. Elektr. u. akust. Analogien, Berechnungsgrundlagen der akust. Leitungstheorie, Characteristica der Rohrleitungen. Anwendungsbeispiele aus Physiologie, Elektroakustik u. Bauakustik. (Ergebn. exakt. Naturwiss. 21. 313—61. 1945. Breslau.) PIEPLOW. 159

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

**Mata Prasad und S. D. Metha**, *Die Erstarrungszeit und Änderungen in der H-Ionenkonzentration während des Erstarrens von Gelen, die durch gegenseitige Einwirkung entgegengesetzt geladener Sole gebildet werden*. 2. Mitt. *Die gegenseitige Einwirkung von Nickelhydroxyd- und Mangandioxyd-Sol auf Aluminiumhydroxyd-Sol*. An den durch Mischen negativ geladener Sole von Ni(OH)<sub>2</sub> oder MnO<sub>2</sub> mit positiv geladenem



Al(OH)<sub>3</sub>-Sol erhaltenen durchsichtigen u. thixotropen Gelen wird die Erstarrungszeit  $t$  bei 35° u. das  $p_H$  gemessen.  $t$  nimmt bei Zusatz wachsender Mengen entgegengesetzt geladener Sole zum Al(OH)<sub>3</sub> zunächst schnell, dann langsam ab. Die Kurven  $\log \text{Vol}/\log t$  sind Geraden wie bei den durch Elektrolytzusatz zu Solen erhaltenen Gelen. Für die Beziehung zwischen dem Vol  $a$  u.  $t$  gilt  $t = R a^m$  ( $m$  u.  $R$  sind Konstanten); hierdurch werden, wie der Vgl. zwischen berechneten u. beobachteten Werten zeigt, die experimentellen Ergebnisse hinreichend genau wiedergegeben. Während der Gel-Bldg. nehmen die  $p_H$ -Werte nicht nennenswert zu. (J. Indian chem. Soc. 20. 166—68. Mai 1943. Bombay, Royal Inst. of Science, Chem. Labor.)

V. DECHEND. 162

**A. Nathan**, *Die Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration auf die Erstarrungszeit von Thoriumphosphat-Gel bildenden Gemischen*. Die Erstarrungszeit von Th-Phosphat-Gelen aus Th-Nitrat u. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lsgg. in Ggw. verschied. Mengen HCl wird gemessen. Bei gleichmäßig abnehmendem  $p_H$  nimmt sie zunächst zu, sinkt dann, geht durch ein Minimum u. nimmt wieder zu. Bei höherem  $p_H$  als 1,7 entsteht kein Gel, sondern ein Niederschlag. Verringert man die H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Menge im Gemisch, so sind größere HCl-Zusätze erforderlich, um das Gemisch in einer Mindestzeit zum Erstarren zu bringen; zwischen den Mengen beider Säuren besteht eine lineare Beziehung (Kurve). Mit abnehmender Phosphatkonz. wächst in Übereinstimmung mit der Literatur die Erstarrungszeit. Das  $p_H$  des Gemischs ändert sich beim Stehen nicht. — Bei Zugabe von A. nimmt mit wachsender A.-Menge die Erstarrungszeit bis zu einem Maximum zu u. dann ab; das Maximum ist am niedrigsten bei dem  $p_H$ , das dem Minimum der Erstarrungszeit entspricht. Das  $p_H$  ändert sich bei A.-Zusatz nicht. (J. Indian chem. Soc. 20. 159—65. Mai 1943. Bombay, Royal Inst. of Science, Chem. Labor.)

V. DECHEND. 162

**A. Travers und P. Husson**, *Über das Altern der Hydrogele des Aluminiums und Eisens*. Es ist bekannt, daß Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Hydrogel seine Eigg. im Laufe der Zeit, selbst in der Kälte u. im W., verändert. In der Kälte gefälltes, frisches Al(OH)<sub>3</sub>-Hydrogel setzt sich mit einer konz. neutralen KF-Lsg. gemäß der Gleichung um: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O + 12KF = 2K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> + 6KOH + (n-3)H<sub>2</sub>O. Die Umsetzung verläuft vollständig von links nach rechts, wozu nur ein frisches, aber kein gealtertes Gel imstande ist, wenn man das entstehende KOH nach u. nach neutralisiert. Das geschieht am besten durch Zugabe von 0,1 n Säure in Ggw. von Lackmus. Auf diese Weise ist eine Best. von frischem, kalt gefälltem Al(OH)<sub>3</sub> möglich. Dagegen reagiert Al(OH)<sub>3</sub>, das 10 Min. der Siedehitze ausgesetzt gewesen ist, nur sehr unvollständig; es ist gealtert u. wahrscheinlich kondensiert. Durch Hydrolyse eines Aluminates gewonnenes, mikrokristallines Al(OH)<sub>3</sub> reagiert prakt. überhaupt nicht. Kalt gefälltes, frisches Fe(OH)<sub>3</sub> verhält sich wie das entsprechende Al(OH)<sub>3</sub>; jedoch ist die Titration infolge der Eigenfarbe des Gels wenig genau. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 9. 606—07. Mai/Juni 1942.)

WESLY. 162

**A. Travers und B. Barbin**, *Untersuchung der fortschreitenden Neutralisation von Kieselsäuregel*. Sehr feines, nach HOLMES hergestelltes SiO<sub>2</sub>-Gel von gleicher Korngröße wird in W. aufgeschlämmt u. unter Umrühren allmählich mit 0,1 n NaOH-Lsg. versetzt. Nach jedem NaOH-Zusatz werden als Funktion der Zeit der  $p_H$ -Wert u. die Leitfähigkeit bestimmt. In einer Vgl.-Reihe wird SiO<sub>2</sub> in echter Lsg. unter Verwendung der Farbrk. von Silicomolybdänsäure untersucht. Es zeigt sich: Wie im Falle lösl. Säuren läßt sich eine Neutralisationskurve aufnehmen; diese fällt mit der Kurve zusammen, die sich bei der Neutralisation von Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O mit verd. HCl ergibt. In beiden Fällen liegt eine Diskontinuität für die Bldg. von NaHSiO<sub>3</sub> vor. Die Bldg. des Silicats erfolgt nicht augenblicklich, jedoch macht sich der Verbrauch der zugesetzten Lauge durch eine prakt. sofort eintretende Änderung des  $p_H$ -Wertes u. der Leitfähigkeit bemerkbar. Die Rk. verläuft so, als wenn die Lauge zuerst vom Gel adsorbiert wird u. eine Additionsrk. vorliegt, der eine doppelte Umsetzung mit Bldg. von W. u. Salz folgt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 9. 607 bis 608. Mai/Juni 1942.)

WESLY. 162

**Wilfried Heller**, *Bestimmung des Brechungsindex von kolloidalen Teilchen mittels einer neuen Mischungsregel oder aus Lichtstreuungsmessungen*. Durch Kombination der Gleichungen von RAYLEIGH u. von DEBYE wird eine neue Gleichung zur Best. des Brechungsindex  $n_p$  von koll. Teilchen aus Messung der Brechungsindexdifferenz von dispergiertem Syst. u. Dispersionsmedium  $n_r - n_m$  bei bekanntem  $n_m$  u. Volumenanteil des Koll. aufgestellt. Die Beziehung gilt für sehr kleine  $n_p$  minus  $n_m$  u. wenn die dispergierten Teilchen so groß sind, daß sie beträchtlich mehr Licht streuen als die Moll. des Mediums. Sie liefert eine Genauigkeit bis zur 4. oder

5. Dezimalen. Die Ergebnisse sind besser als die mit den Gleichungen von NEWTON, LORENZ-LORENTZ oder WIEN berechneten. Ist  $n_p - n_m$  groß, aber  $\leq 0,7$ , so kann nach Anwendung einer empir. Korrektur noch eine Genauigkeit bis zur 3. oder 4. Dezimalen erreicht werden. Für undurchsichtige Lsgg. kann  $n_p$  aus der Lichtstreuung berechnet werden, wenn  $n_m$  u. Teilchengröße bekannt sind. Die Messung von Lichtstreuung u. Brechvermögen kann gravimetr. u. volumetr. Messungen zur Best. von DD. ganz oder teilweise ersetzen. (Physic. Rev. 68. 5—10. 1/15. 7. 1945. Chicago, Ill., Univ., Chem. Dep.)

LINDBERG. 162

**I. Prigogine**, *Die Oberflächenspannung binärer Mischungen*. Aus den Oberflächenspannungen bin. Mischungen in Abhängigkeit vom Molenbruch können Aussagen über den Molekularzustand in der Oberflächephase gewonnen werden (vgl. auch DEFAY u. PRIGOGINE, Bull. Soc. chim. Belgique 53. [1944.] 115). Unter Heranziehung von Literaturdaten werden die Systeme  $CS_2$ -Ä., Aceton-A., Chlf.-Ä., Bzl.-Essigsäure u. Bzl.-Ä näher betrachtet. In den beiden ersten Systemen, in denen keine Assoziatvorliegen, ist die Oberflächenspannung  $\sigma$  eine lineare Funktion der Summe der mol. Adsorption der Bestandteile in der Oberfläche, aus der die Anreicherung des Ä. in der Oberfläche gegenüber  $CS_2$  bzw. Aceton als Funktion des Molenbruches berechnet werden kann. Die übrigen Fälle sind komplizierter; in ihnen macht sich der Einfl. der Assoziation in der Oberfläche auf  $\sigma$  bemerkbar. Es wird theoret. gezeigt, daß die Assoziation in der Lsg. u. die Assoziation in der Oberflächephase in entgegengesetztem Sinne auf  $\sigma$  wirken u. sich mehr oder weniger kompensieren können. Die verschied. Möglichkeiten: 1) Bldg. äquimol. Additionsverb. zwischen den Konstituenten, 2) Assoziation nur einer Komponente entweder zu Doppelmoll. oder zu Additionskomplexen beliebiger Größe werden behandelt. Bei Chlf.-Ä. u. Bzl.-Ä scheint die Assoziation in der Oberfläche derjenigen in der fl. Phase zu entsprechen, dabei ist im 2. Fall die Oberflächenspannungskurve verträglich mit der Annahme der Ggw. von Assoziationskomplexen mit beliebiger Teilchenzahl wie in der fl. Phase. Bei Bzl.-Essigsäure dagegen scheint die Assoziation in der Oberflächephase sehr viel schwächer zu sein als im Innern der fl. Phase;  $\sigma$  als Funktion des Molenbruches wird in diesem Falle durch eine stark nach unten durchgekrümmte Kurve dargestellt. (Bull. Soc. chim. Belgique 54. 286—302. Sept./Dez. 1945. Brüssel, Univ. libre, Fac. Sci.)

REITZ. 166

**F. A. Long und G. C. Nutting**, *Die relative Oberflächenspannung von Kaliumchloridlösungen mit einer Differential-Blasendruck-Methode*. Es wird ein auf dem Prinzip des maximalen Blasendrucks beruhendes Differentialverf. zur Messung geringer Unterschiede in den Oberflächenspannungen von Lsgg. gegen das Lösungsm. entwickelt u. erprobt. Es wurde ein von anderen Beobachtern gefundenes Minimum in der Oberflächenspannung-Konzentrationskurve von wss. KCl-Lsgg. nicht bestätigt; die Oberflächenspannung geht vielmehr monoton mit der Konz. in Übereinstimmung mit der Theorie von ONSAGER-SAMARAS. Als Grund für die abweichenden Messungen mit dem Minimum wird in Übereinstimmung mit LANGMUIRS Vermutung ein Einfl. des Zeta-Potentials bei der Steighöhenmeth. vermutet. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2476—82. Okt. 1942. Ithaka, Cornell Univ., Dep. of Chem.)

K. L. WOLF. 166

**H. L. Cupples**, *Die Oberflächenspannungen von Calciumchloridlösungen bei 25°, gemessen nach der Blasendruck-Methode*. Es wurden nach der Blasendruck-Meth. die Oberflächenspannungen von  $CaCl_2$ -Lsgg. bei 25° für den Konzentrationsbereich zwischen 0,202 u. 5,823 Mol/Liter gemessen ( $\gamma = 72,43$  bis  $97,20$  dyn/cm). Aus den Werten wurde die Konzentrationsbeziehung von 0—1,851 mol. Lsgg. (M) mit  $\gamma = 71,970 + 2,41004 M + 0,57715 M^2$  u. für 1,851—5,823 mol. Lsgg. mit  $\gamma = 69,492 + 4,7452 M$  aufgestellt. Diese Ergebnisse unterscheiden sich durchschnittlich um 0,12—0,76 dyn/cm von den von HARKINS u. GILBERT (J. Amer. chem. Soc. 48. [1926.] 604), was auf die weniger genauen Meßmethoden jener Autoren zurückgeführt wird. (J. Amer. chem. Soc. 67. 987—90. 7/6. 1945. Beltsville, Md., U.S. Dep. of Agric., Res. Adm., Bur. of Entomol. and Plant Quarantine, Div. of Insectic. Invest.)

LEHWALD. 166

**A. T. Austin, E. J. Hartung und G. M. Willis**, *Untersuchungen über Membran-Durchlässigkeit*. 4. Mitt. *Eine verbesserte Apparatur zur Messung von Diffusionsgeschwindigkeiten und die Durchlässigkeit von Kupferferrocyanid für 11 Lösungen*. (3. vgl. C. 1942. II. 1552.) Zwischen zwei Halbzellen von rund 7,5 ml Inhalt wurde eine Membran von etwa 48 mm Durchmesser befestigt. In der unteren Halbzelle wurde die Fl. magnet. gerührt. Die Strömung erfolgt durch eine Kapillare in die untere Halbzelle mit einer Geschwindigkeit von etwa 270 ml/Stunde. Die Drucke



auf beiden Seiten der Membran unterscheiden sich um weniger als 0,1 mm Hg. Die Membranen wurden durch Fällung von  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  auf Filterpapier hergestellt, beim Altern nahm die Durchlässigkeit zu. Die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Membran nahm für K-Salze in der Reihenfolge:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ , *Acetat*,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , *Rohrzucker* ab. Absorption von  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  an der Membran setzt die Anionendurchlässigkeit herab u. erhöht die Selektivität, Behandlung mit  $\text{CuSO}_4$  macht diese Effekte teilweise rückgängig. Die Diffusion durch die Membran scheint von der Oberflächenladung, Absorption von Ionen, der Valenz des Anions u. der Diffusionsgeschwindigkeit in freier Lsg. abzuhängen. (Trans. Faraday Soc. 40. 520—30. Nov. 1944. Melbourne, Univ., Chem. Dep.)

WIEDEMANN. 171

**Clara L. Deasy**, *Ungleiche Verteilung diffusionsfähiger Nicht-Elektrolyte durch eine Membran*. An Hand theoret. Überlegungen u. unter Verwendung von durch WALL (C. 1946. I. 1822) her. Daten zeigt Vf., daß — ohne daß zur Zeit eine quantitative Abschätzung der Bedeutung des Effektes möglich ist — mit einer ungleichen Verteilung diffusionsfähiger Nicht-Elektrolyte durch eine Membran im Sinne eines DONNAN-Effektes gerechnet werden muß, die für viele biolog. Vorgänge Bedeutung haben kann. (Science [New York] 104. 388—89. 25/10. 1946. Philadelphia, Temple Univ., School of Med.)

NIEMITZ. 171

**Raymond Lautié**, *Über die Viskosität verdünnter Lösungen*. Die für die Viskosität geltenden Formeln werden erörtert. Die Fließbarkeit von verd. Lsgg. ist eine Funktion 2. Grades der Konzentration. Diese Beziehung wird auf Lsgg. von Glycerin u. starken Elektrolyten angewandt u. auf verd. Lsgg., die der Formel von BATSCHINSKI (C. 1913. II. 205) entsprechen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 493—99. Nov./Dez. 1944.)

WESLY. 172

**Raymond Lautié**, *Die Viskosität binärer Mischungen*. Die Quadratwurzel der Fließbarkeit einer n. bin. Mischung oder irgendeiner wss. Lsg., bes. starker Elektrolyte, ändert sich linear mit der Dichte. Wenn diese Regel, die genauer als die von BATSCHINSKI (C. 1913. II. 1786) ist, nicht zutrifft, muß man annehmen, daß sich mindestens eine Additionsverb. bildet. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 893 bis 900. Okt./Dez. 1945.)

WESLY. 172

**Raymond Lautié**, *Die Fließbarkeit der Mischungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die 3. Wurzel der Fließbarkeit einer idealen oder prakt. n. bin. Mischung ist eine lineare Funktion des Verhältnisses zwischen der Anzahl der Moll. eines der beiden Bestandteile u. der Gesamtzahl der Moll. der Mischung. Jede Abweichung von dieser Regel spricht zugunsten der Ggw. von mindestens einer Additionsverbindung. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 168—71. 1946.)

WESLY. 172

**Raymond Lautié**, *Regeln der isothermischen Fließbarkeit*. Die Logarithmen der isotherm. Fließbarkeit von 2 benachbarten Fl. weichen innerhalb eines großen Temp.- oder Viskositätsgebietes linear voneinander ab. Jede Abweichung von dieser Regel weist auf Strukturabweichungen hin. Die Regel gestattet eine Einteilung der Schmiermittel unter Bezug auf ein Grundöl. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 680—82. Nov./Dez. 1946. E. R. R. A., Labor. de Chimie.)

WESLY. 172

**M. R. Cannon und Edward Nadro**, *Die kinetische Energie bei Viskositätsmessungen*. Vff. weisen durch ihre Unterss. an 11 Viscosimetertypen nach, daß die Korrekursionsgröße  $C'$  in der Formel für die kinemat. Viskosität  $v = C \cdot t - C'/t$  ( $C$  eine von den Abmessungen des Viscosimeters abhängige Konstante,  $t$  Ausflußzeit) keine Apparatekonstante ist. Es ist daher für genaue Viskositätsbestimmungen notwendig, die Größe  $C'/t$  gegenüber  $C \cdot t$  sehr klein zu halten, z. B. durch Wahl der Viscosimeterabmessungen, die es gestattet,  $C'/t$  auf 0,1% u. weniger von  $C \cdot t$  zu reduzieren. (Physic. Rev. [2] 62. 297—98. 1/15. 9. 1942.)

F. W. KRÜGER. 172

**S. S. Kurtz jr.**, *Viskositätspol und Polhöhe (Wp) nach Ubbelohde*. Erläuterung der von UBBELOHDE definierten Begriffe Viskositätspol u. Polhöhe, da diese im angelsächs. Schrifttum kaum gebräuchlich sind. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 770. Juni 1942. Marcus Hook, Pa., Sun Oil Comp.)

FALKENHAGEN. 172

**L. R. Dreveskracht und G. A. Thiel**, *Die Wirkung von Ionen auf die Absetzgeschwindigkeit von feinkörnigen Sedimenten*. 10 verschied., gepulverte Proben, meist tonhaltige Substanzen, wurden einer Sedimentationsanalyse in wss. Lsgg. unterworfen, wobei der Einfl. von Ionen auf die Ausflockungsgeschwindigkeiten untersucht wurde.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  u.  $\text{Mg}^{++}$ -Ionen als Chloride in Konz. von 0,01—0,5 mol bewirken eine unterschiedliche Koagulierung in folgender Reihenfolge ihrer Stärke:



$\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{++}$ , wobei  $\text{Mg}^{++}$  eine bedeutend größere Wrkg. hat als  $\text{Na}^+$  u.  $\text{K}^+$ . Die mineral. u. chem. Zus. eines feinkörnigen Sediments scheint nur in geringem Maße die Koagulationsgeschwindigkeit zu beeinflussen, was sich in der Ähnlichkeit der Kurven ihrer jeweiligen Sedimentationsgeschwindigkeiten zeigt. Nur die Gleichheit der Korngröße ist für die Absetzgeschwindigkeiten u. den Grad der Kompaktheit eines entstehenden Sediments von Bedeutung. Wenn  $\text{Mg}$ -Ionen in den Lsgg. vorhanden sind, bilden sich dickere Sedimentschichten als bei Ggw. von  $\text{Na}^+$ , die aber nicht so dicht gepackt sind wie die bei Ggw. von einwertigen Ionen entstandenen. (Amer. J. Sci. 239. 689—700. Okt. 1941. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota.) JÄGER. 174

**Robert B. Anderson**, *Abwandlungen der Gleichung von Brunauer, Emmett und Teller*. (Vgl. C. 1940. I. 1477.) Der Gültigkeitsbereich der l. c. abgeleiteten Adsorptionsisotherme wird von 0,05 bis 0,4 für den relativen Druck ( $p = \text{Adsorptionsdruck/Dampfdruck}$  des adsorbierten Stoffes im fl. Zustand) bis auf 0,05 bis 0,7 vergrößert, indem  $p$  mit einem konstanten Faktor (0,6 bis 0,7) multipliziert wird. Vff. deutet die Korrektur, indem die Adsorptionswärme bei der Adsorption in der 2. u. den folgenden Schichten kleiner ist als die Kondensationswärme. Der Gültigkeitsbereich wird weiter bis  $p = 0,98$  durch ein Korrekturglied vergrößert, das berücksichtigt, daß etwa von der 9. oder 10. Schicht an die Adsorptionswärme gleich der Kondensationswärme ist. Eine Gleichung für poröse Stoffe berücksichtigt, daß mit steigender Zahl der adsorbierten Schichten die Oberfläche abnimmt. Eine andere Gleichung begrenzt die Zahl der Adsorptionsschichten u. leistet mehr als die l. c. mitgeteilte analoge Gleichung. Die Gleichungen werden mit Meßwerten verglichen. (J. Amer. chem. Soc. 68. 686—91. April 1946. Pittsburg, Pa., Bur. of Mines, Centr. Exper. Stat.) LACMANN. 176

**William D. Harkins und George Jura**, *Der Abstand, auf den das anziehende Feld einer festen Substanz in eine Flüssigkeit hinein wirksam ist*. Aus den Energieänderungen an der Oberfläche eines Kristallpulvers wird auf die Reichweite des wirksamen Feldes geschlossen, das sich von einem Krist. in eine ihn berührende Fl. erstreckt. Eine bestimmte Dampfmenge einer Fl. wird von einem Kristallpulver adsorbiert, das einen Kontaktwinkel von 0 mit der Fl. haben muß. Darauf wird nach einer empfindlichen Kolorimetrierung die Desorptionsenergie errechnet, was an Anatas u. Quarz mit W. durchgeführt wird. Es werden dabei Filme von W. oder N von einer Dicke von über 9 Atomschichten gefunden, trotz der geringen Anziehungskraft der tieferen Schichten, da Sättigung erreicht ist. (Physic. Rev. [2] 63. 224. 1/15. 3. 43. Chicago, Univ. and Universal Oil Products Comp.) JÄGER. 176

**George Jura und William D. Harkins**, *Eine Methode zur Bestimmung der Oberfläche eines Kristallpulvers ohne die Annahme einer molekularen Oberfläche*. (Vgl. C. 1946. I. 1680.) Vff. bestimmen die Oberfläche von nicht porösen krist. Pulvern ( $\text{TiO}_2$ ) aus dem Quotienten von totaler Benetzungs- u. Oberflächenenergie einer Fl. (Wasser). Die Meth. geht davon aus, daß eine feste Oberfläche immer dann von einem „Doppelfilm“ einer Fl. bedeckt ist, wenn sie mit der betreffenden Fl. einen Kontaktwinkel von  $0^\circ$  bildet u. Gleichgewichtszustand zwischen Dampf jener Fl. u. fester Phase herrscht, in diesem Falle ist ein „Doppelfilm“ gerade dick genug, um dieselbe Oberflächenenergie wie die Fl. selbst zu besitzen, woraus sich dann obige Berechnung für die Größe der Oberfläche ergibt, die mit der nach der Adsorptionsmeth. bestimmten genau übereinstimmt. (Physic. Rev. [2] 63. 224. 1/15. 3. 43.) JÄGER. 176

**William D. Harkins und George Jura**, *Eine Methode zur genauen Bestimmung der Adsorption eines Dampfes an der Oberfläche einer festen Substanz*. Eine Meth. zur Best. der Adsorption eines Gases wird kurz skizziert, die äußerst genau u. unabhängig von der Temp. ist. Eine möglichst große gewogene Menge des Adsorbens wird in ein Glasrohr gefüllt, das mit dem Adsorptionsrohr u. einem empfindlichen Manometer in Verbindung steht. Das Manometer mißt den Dampfdruck, um die nicht adsorbierte Menge Dampf zu bestimmen. (Physic. Rev. [2] 63. 225. 1/15. 3. 43.) JÄGER. 176

**H. A. Vreedenberg und H. L. Van Nouhuys**, *Die Adsorption von Schwefelkohlenstoffdampf und Wasserdampf an Aktivkohle*. Vff. bestimmen die Adsorptionsisothermen u. den Zeitverlauf der Adsorption von  $\text{CS}_2$  u.  $\text{H}_2\text{O}$ , sowie eines Gemisches von beiden an Aktivkohle. Aus dem Gemisch wird zunächst  $\text{CS}_2$  adsorbiert, aber später durch  $\text{H}_2\text{O}$  verdrängt. Vff. modifizieren die LANGMUIRSche Theorie durch Einführung der Annahme, daß die Anzahl der adsorbierten Moll., die in der Zeiteinheit in die Dampfphase übergehen, vom Dampfdruck abhängt. Mit der dabei erhaltenen

Formel für den Gleichgewichtszustand lassen sich die experimentellen Ergebnisse gut beschreiben. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 235—45. April 1946. Arnhem, Research-labor. A.K.U.) SCHMIDPETER. 176

**Marion H. Armbruster**, *Die Adsorption von Gasen bei niedriger Temperatur und niedrigem Druck an glatter Silberoberfläche*. Die Adsorption von N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Ar, CO, CO<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> mit Drücken bis zu 0,1 cm Hg u. Temp. zwischen —195 u. +20° an ebenen, glatten Ag-Oberflächen wird gemessen. H wird nicht meßbar adsorbiert. Ar, N u. CO werden zwischen —195 u. —183°, aber nicht zwischen —78 u. +20°, adsorbiert. Eine Adsorption von CO<sub>2</sub> findet bei 20° nicht, wohl dagegen bei —78° statt. Die Adsorption erfolgt in jedem Fall augenblicklich u. in reversibler Weise. O<sub>2</sub> wird bei —195 u. —183° adsorbiert; obgleich das meiste Gas durch VAN DER WAALSSCHE Kräfte festgehalten zu werden scheint, kann nicht alles durch Pumpen entfernt werden. Bei —78 u. +20° wird O<sub>2</sub> in verstärkter Weise adsorbiert. Alle Isothermen sind von der gleichen Art wie die an anderen Metallen beobachteten Isothermen u. können durch die LANGMUIRSche Gleichung ausgedrückt werden. Die Adsorptionskräfte werden in Abhängigkeit von der Ag-Oberfläche graph. dargestellt. Die O<sub>2</sub>-Adsorption an glatter Ag-Oberfläche wird mit der Adsorption an fein verteiltem Ag verglichen. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2545—53. Nov. 1942. Kearny, N. J., United States Steel Corp., Res. Labor.) WESLY. 176

**Marion H. Armbruster und J. B. Austin**, *Die Adsorption von Gasen an glatten Stahlflächen*. Bei 20, —78, —183 u. —195° u. bei Drücken bis zu 0,1 cm Hg wurde die Adsorption von Ar, Ne, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO u. CO<sub>2</sub> an kalt bearbeitetem Stahldraht bestimmt. Die Oberfläche enthielt nach der mkr. Unters. bis zu 30% Carbiddpartikel. Das Metall wurde entfettet u. bei 300° entgast. Bei einem Teil der Verss. wurde die Oberfläche, die normalerweise von einer Oxydhaut bedeckt ist, bei 450° mit H<sub>2</sub> reduziert. Nach einigen Vorverss. waren die Ergebnisse auf 5% reproduzierbar. Es konnte keine Adsorption von Ne oder H<sub>2</sub> festgestellt werden, bei Zimmertemp. wurden auch die übrigen Gase nicht adsorbiert. Bei —183° wurde eine monomolekulare Schicht von N<sub>2</sub>, Ar u. CO adsorbiert. An der nicht reduzierten Oberfläche sind rund 15% des Gesamtvol. der Gase chem. adsorbiert, an der red. Oberfläche verläuft dagegen bei N<sub>2</sub> u. Ar, nicht jedoch bei CO, die Adsorption vollständig reversibel. Die Adsorptionsenergie wurde nach der Gleichung von EMMETT, BRUNAUER u. TELLER berechnet u. für alle Fälle von physikal. Adsorption im Durchschnitt 3000 cal/Mol. gefunden. Die Gleichung von CLAUDIUS-CLAPEYRON gibt kein korrektes Resultat. Die Adsorptionsisothermen gehorchen der Formel:  $v = v_s \sqrt[4]{ap/1 + ap}$ , die im Gebiet niedriger Drucke in die FREUNDLICHsche u. bei hohen Drücken in die LANGMUIRSche Isotherme übergeht. Der Exponent n ist größer als 1, mit steigender Temp. nimmt er ab. Wenn n den Wert 1 erreicht, so verhält sich der adsorbierte Film wie ein ideales zweidimensionales Gas. Aus den Adsorptionsisothermen werden die Kurven Oberflächendruck gegen Oberfläche je Molekül abgeleitet. Sie zeigen bei irreversibler Adsorption Phasenumwandlungen ähnlich denen der monomolekularen Filme auf Wasser.  $v_s$  nimmt exponentiell mit der Temp. ab. Für das Verhältnis von spez. zu geometrischer Oberfläche werden bei den einzelnen Stahlsorten Werte zwischen 1, 3 u. 4 berechnet, die Oberflächen sind also sehr glatt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 159—71. Febr. 1944.) WIEDEMANN. 176

**P. H. Emmett und Martin Cines**, *Die Adsorption von Wasserstoff und Stickstoff an Chromoxyd*. Die Adsorption von H<sub>2</sub> bei —78,5° u. —195,8° u. von N<sub>2</sub> bei 0° über einen Druckbereich von 0—700 mm Hg an Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gel vor u. nach der Chemisorption von H<sub>2</sub> bei 150° (3,57 cm<sup>3</sup>/g Gel) weist keine nennenswerten Unterschiede auf. Die Chemisorption besitzt daher keinen Einfl. auf die physikal. Adsorption. Die von HOWARD (Trans. Faraday Soc. 30. [1934.] 278) ermittelten gegenteiligen Ergebnisse dürften auf Unterschiede in der Porengröße bei den verwendeten Gelen beruhen. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2535—36. Dez. 1946. Pittsburgh, Pa., Johns Hopkins Univ., Chem. Engng. Dep.) LEHWALD. 176

**Raymond T. Davis jr.**, *Die aktivierte Adsorption von Stickstoff an feinverteilterm Wolframpulver*. Analog den früher (vgl. FRANKENBURG, C. 1947. 832.) durchgeführten Verss. mit H<sub>2</sub> wird nunmehr die Adsorption von N<sub>2</sub> an W-Pulver bei Drücken von 10<sup>-6</sup> bis 35 mm Hg u. Temp. von 400—750° untersucht. Die Adsorptionsisothermen steigen zunächst steil an u. gehen dann in eine ansteigende Gerade über. Am Sättigungsprod. wird 1 Mol. N<sub>2</sub>/4 Mol. W an der Oberfläche adsorbiert. Die differentiale Adsorptionswärme ist im niederen Bereich konst. (75 kcal/Mol) u. nimmt im höheren Bereich nach  $q = 139,0 \cdot \log s/A$  (kcal/Mol) ab. Die Aktivierungsenergie beträgt



10—25 kcal/Mol je nach der Beladung; die Ergebnisse stimmen mit denen nach der EYRING-Gleichung berechneten überein. Die aus Adsorptionswärme u. Aktivierungsenergie berechnete Desorptionsenergie stimmt nicht mit den experimentellen Befunden überein. Die Adsorption von N<sub>2</sub> an W verhält sich ähnlich wie die von H<sub>2</sub> an W: Die Isothermen haben die gleiche Form u. stehen zueinander in der Beziehung  $\alpha_{N_2} = 5,9 \cdot \alpha_{H_2}$ , bei der Extrapolation der Isothermen laufen alle, wie bei H<sub>2</sub>, an einem Punkt zusammen; die Abnahme der Adsorptionswärme verläuft bei beiden nach einer ähnlichen Funktion. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1395—1402. Aug. 1946. Johns Hopkins Univ., Dep. of Chem. Engng.) LEHWALD. 176

A. J. van Duuren, *Über die Abhängigkeit der Adsorptionsisothermen von der Menge des adsorbierenden Mittels.* (Vgl. BURGERS, C. 1944. II. 7.) Untersucht wurde die Adsorption von Anilin u. Essigsäure in Bzl. bei n. Temp. an Terrana (handelsübliche aktivierte Entfärbungskohle). Um die Abhängigkeit der Isothermen von der Menge der Kohle zu erklären, wird eine wachsende „Dissoziation“ (Vergrößerung der adsorbierenden Oberfläche) des Adsorbens in dem Maße, wie dieses seine „Konz.“ vermindert, angenommen. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64. 303—04. Nov. 1945. Amsterdam, Koloniaal Inst., Afdeling Handelsmuseum, Lab. d. Chem.) BOYE. 176

Paul H. Emmett, *Gasadsorptionsmethoden zur Messung der Oberfläche von Adsorbentien.* Vf. bespricht krit. 2 Theorien über die Auswertung der Ergebnisse von Adsorptionsverss. zur Best. der Oberfläche von Adsorbentien verschiedenster Wirksamkeit. Als bestfundierte Meth. wird das Arbeiten mit tiefsiedenden Gasen, z. B. mit N<sub>2</sub>, in der Nähe von deren Kp. angesprochen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 639—44. Juli 1945. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst. of Ind. Res.) GERHARD GÜNTHER. 176

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

Edoardo Amaldi, *Die Elektronenlinsen.* Grundlagen u. Ausführungsformen: Objekte u. Bilder der Elektronenoptik; Brechungs- u. Reflexionsgesetze; FERMAT-Prinzip u. Prinzip der kleinsten Wrkg.; Wellenlänge u. Phasengeschwindigkeit der Elektronen; elektr. Linsen; magnet. Linsen; Elektronenmikroskop. (Gazz. chim. ital. 74. 63—116. 1944. Rom, Ist. Sup. di Sanità, Labor. di Fis.)

R. K. MÜLLER. 181

Charles J. Burton, R. Bowling Barnes und T. G. Rochow, *Das Elektronenmikroskop. Kalibrierung und Verwendung bei geringen Vergrößerungen.* Vf. weisen mit Nachdruck darauf hin, daß die Benutzung des Elektronenmikroskops auch in den Bereichen geringer Vergrößerungen, wie sie das Lichtmikroskop ermöglicht, vorteilhaft sein kann, weil die Tiefenschärfe bedeutend besser als bei jenem ist. Es werden für das RCA-Elektronenmikroskop Objektpatronen verschied. Länge benutzt, so daß die Vergrößerung des Geräts nicht nur durch Regelung der Vergrößerungsweite des Projektivs, sondern auch durch Änderung der Brennweite des Objektivs mittels Stromverminderung oder auch durch Herausnahme der Polschuhe bis auf Werte von 250:1 gesenkt werden kann. — Die Eichung der Vergrößerung mittels Vergleich lichtmkr. Bilder ident. Objektbezirke wird diskutiert; erprobt u. empfohlen wird die Verwendung von Formvar-Abdrucken eines Gitters (Konstante 0,844  $\mu$ ). — Zur genaueren Beobachtung des Endbild-Leuchtschirmes wird ein 2,5fach vergrößerndes Lichtmikroskop benutzt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1429—36. Dez. 1942.) V. BORRIES. 181

J. Hillier, R. F. Baker und V. K. Zworykin, *Ein Einsatzteil zur Herstellung von Beugungsaufnahmen mit dem Elektronenmikroskop.* Es wird ein Zusatzteil für das Elektronenmikroskop beschrieben, daß gestattet, auch Elektronenbeugungsaufnahmen mit dem gleichen Gerät herzustellen. Die so ermittelten Gitterkonstanten einiger Substanzen stimmen innerhalb 0,5% mit den röntgenograph. best. Werten überein. (Physic. Rev. [2] 62. 296. 1/15. 9. 1942. RCA Manufacturing Company.) KRÖNERT. 181

M. v. Ardenne, *Zur Diskussion übermikroskopischer Dunkelfeldbilder.* An Dunkelfeldaufnahmen eines Metalloxydrauches im Elektronenmikroskop wird ein punktförmiges Aufblitzen an verschied. Stellen des Präp. bei Veränderung der Strahleneinfallrichtung beobachtet, vermutlich wegen extrafokaler Abbildung. (Physik. Z. 44. 442. 15/11. 1943. Berlin-Lichterfelde-Ost.) H. C. WOLF. 181



**A. T. McCord**, *Eine schnelle Röntgenbeugungsmethode*. Zur Untersuchung pulverförmiger Präpp. werden unter Verwendung von Glycerinphthalat als Bindemittel Stäbchen von 3 mm Durchmesser gepreßt, die so in der Kamera gehaltert werden, daß sie die eine Seite des Spaltes bilden, während die andere von einem Stück Messing gebildet wird. Die Beugungsbilder sind genügend klar, um die Identifizierung kristalliner Pulver zu gestatten, wie auch immer ihre Absorptionskoeffizienten sind. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 793—96. 15/10. 1942. Gloucester, N. J., Sherwin-Williams Company, Titanium Div.) FAESSLER. 181

**H. Ekstein**, *Zusammenhang zwischen der kinematischen und der dynamischen Theorie der Röntgenbeugung*. Die Beugung der Röntgenstrahlen durch sehr kleine Kristalle wird durch die LAUESche kinemat. Theorie beschrieben, den Fall sehr großer Kristalle behandelt die dynam. Theorie von DARWIN u. EWALD. Es wird gezeigt, daß beide Theorien aus Grenzfällen einer allgemeinen Integralgleichung ableitbar sind. (Physic. Rev. [2] 62. 255—61. 1/15. 9. 1942. Kansas City, Miss., Univ. of Kansas City.) FAESSLER. 181

**A. Eisenstein** und **N. S. Gingrich**, *Beugung von Röntgenstrahlen durch Argon im flüssigen, dampfförmigen und kritischen Gebiet*. Es wurden Röntgenbeugungsdiagramme von Ar für 26 verschied. Bedingungen des Druckes u. der Temp. von 0,8 at. u. 84,35° K bis 51,1 at. u. 168° K entsprechend einer Dichteänderung von 1,401 g/cm<sup>3</sup> bis 0,038 g/cm<sup>3</sup> aufgenommen. Die Beugungsbilder zeigen für Ar hoher D. scharfe Maxima, für Ar niederer D. weniger ausgeprägte oder keine Maxima. Beträchtliche Kleinwinkelstreuung wird nahe dem gesättigten Dampf u. bei mittleren u. hohen Drucken u. Temp. beobachtet. Die Diagramme von 6 Aufnahmen an der Fl. u. 1 Aufnahme am Dampf wurden bezüglich der Atomdichteverteilung ausgewertet. (Physic. Rev. [2] 62. 261—70. 296. 1/15. 9. 1942. Columbia, Mo., Univ. of Missouri.) FAESSLER. 181

**H. J. Trurnit** und **W. Hoppe**, *Über Linsen für Röntgenstrahlen*. Durch Übereinanderschichten einzelner monomolekularer Schichten organ. Moll., z. B. Ba-Stearat, auf der Innenseite von rotations-symmetr., hohlen Formkörpern können Linsen für Röntgenstrahlen hergestellt werden, die nicht durch Brechung, sondern durch BRAGSsche Reflexion an verbogenen Netzebenen-scharen wirken. Die geometr. opt. Wirkungsweise verschied. gestalteter Formflächen als Kondensor oder abbildendes Objektiv wird qualitativ erörtert. (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., biol.-physiol.-chem. Abt. 1946. 29—32. Friedberg u. München.) NIEHRS. 181

**S. W. Harding**, **F. R. Smith** und **W. P. Davey**, *Eine automatische Röntgenbeugungsapparatur*. Kurze Beschreibung einer automat. Röntgenbeugungsapp. mit GEIGER-MÜLLER-Zählrohr, bei der mit Hilfe einer durch einen Synchronmotor getriebenen Scheibe die abgeglichenen Filter aus ZrO<sub>2</sub> u. SrO nacheinander in den Weg der Mo-Strahlung gebracht werden. (Physic. Rev. [2] 62. 296. 1/15. 9. 1942. Pennsylvania State Coll.) FAESSLER. 181

**J. B. Platt** und **D. H. Tomboulion**, *Herstellung von dünnen Kaliumfilmen*. Dünne K-Filme für Röntgenabsorptionsmessungen wurden auf folgende Art dargestellt: Auf einen dünnen Al-Film wurde der K-Film u. als Schutz ein Ceresin-film aufgedampft. Nach Entfernung aus dem Vakuum ist der K-Film an der Luft ca. 10 Min. haltbar; dann waren kleine weißliche Stellen auf dem Film festzustellen. (Rev. sci. Instruments 12. 612—13. Dez. 1941. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)

GOTTFRIED. 181

**Donald S. Teague**, *Temperaturbedingte diffuse Beugungsmaxima und Kristallgüte*. An 6 verschied. Kristallen wird mit Mo K $\alpha$  die Änderung des Ablenkungswinkels der diffusen Beugungsmaxima mit dem Einfallswinkel (nahe dem BRAGSchen Winkel) untersucht. Weder sehr vollkommene noch sehr unvollkommene Kristalle eignen sich zur Unters. der Verschiebung des reflektierten Maximums. Bei Kristallen mittlerer Güte ergibt sich eine qualitative Bestätigung der Theorie; quantitative Übereinstimmung wird nur im Fall von Baryt beobachtet. Wie schon früher festgestellt wurde, ist die beobachtete Verschiebung im allgemeinen größer, als die theoret. zu erwartende. (Physic. Rev. [2] 62. 179. 1. u. 15/8. 1942. Stanford Univ., Calif., Dep. of Phys.) FAESSLER. 181

**S. C. Sirkar** und **B. M. Bishui**, *Über den Ursprung der Extrareflexe auf Laue-Aufnahmen*. Nach einer ausführlichen histor. Übersicht diskutieren Vff. eigene u. fremde Ergebnisse von Unters. über die Eigg. der Extrareflexe von LAUE-Aufnahmen im Zusammenhang mit den verschied. Theorien zur Deutung dieser Erscheinung. Es wird gezeigt, daß die experimentellen Beobachtungen durch

die von ZACHARIASEN entwickelte Theorie der diffusen Streuung u. die wellenmechan. Theorie von BORN u. SARGINSON gedeutet werden. (Proc. nat. Inst. Sci. India 8. 217—31. 1942. Calcutta, Univ., Coll. of Science, Palit Labor. of Physics.)

FAESSLER. 181

**Donald S. Teague**, *Reflexe außerhalb des Lauefalls von verschiedenen Kristallen*. Es wird Mo K-Strahlung unter geringen Abweichungen vom BRAGGSchen Winkel eingestrahlt u. beobachtet, inwieweit diffuse Reflexion auftritt. Mit steigender Regelmäßigkeit des Kristallgitters, in der Reihenfolge Fe, Zinkblende, Baryt, Calcit, SEIGNETTE-Salz u. Quarz, verringert sich der Einstrahlungsbereich von einigen Graden auf zwei Minuten. Die Verschiebung entspricht in allen Fällen in Richtung u. Größe der Theorie der diffusen Streuung. (Physic. Rev. [2] 61. 204—05. 1/15. 2. 1942. Stanford Univ.)

KRÖNERT. 181

**B. M. Wepster**, *Stuart's „Atomkalotten“*. Krit. Bemerkungen des Vf. zu der Konstruktion der Atomkalotten von STUART. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 318. Mai 1946. Delft, Labor. f. Organ. Chem.)

GEHLEN-KELLER. 181

**R. W. Asmussen**, *Über die kovalente Bindung*. Überblick über die Theorien der kovalenten Bindung u. Anwendungen: Wasser-Mol., C-Atom, anorg. Komplexverbindungen. (Ingeniören 53. K. 81—83. 2/9. 1944.)

R. K. MÜLLER. 182

**A. D. Walsh**, *Ionisationspotentiale und Bindungsordnung*. Vf. schlägt eine mögliche Definition der C—C-Bindungsreihenfolge in Abhängigkeit der Ionisationspotentiale vor, deren Brauchbarkeit an einer Reihe von Beispielen der Umwandlung einer Bindung in eine andere geprüft wird. Die Bindungsordnung ist annähernd proportional der Kraftkonstanten der Bindung, wie eine Betrachtung ihrer Beziehung zu verschied. Potentialfunktionen zweiatomiger Moll. lehrt. Es werden Kurven angegeben für die Umwandlung von C—C-Potentialdaten, Bindungslängen, Kraftkonstanten u. Bindungsenergien ineinander. (Trans. Faraday Soc. 42. 779 bis 789. Dez. 1946. Cambridge, Labor. of Phys. Chem.)

NIEMITZ. 182

**W. Shand** und **R. A. Spurr**, *Die Molekularstruktur von Ozon*. Durch stille elektr. Entladung wurde in einer Pyrexglasapp., die an einer App. zur Messung der Elektronenbeugung (vgl. BROCKWAY, C. 1936. II. 2852) angeschlossen war, nach KARRER u. WULF (J. Amer. chem. Soc. 44. [1922.] 2391) ein hellblaues O<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>-Gemisch hergestellt u. in einer mit fl. Luft gekühlten Falle aufgefangen. Durch zweimalige Fraktionierung wurde so zu 95% reines O<sub>3</sub> erhalten u. die Elektronenbeugung aus einem Abstand von 11,01 cm u. einer Bestrahlungswellenlänge von 0,0615 Å aufgenommen. Die Auswertung der Bilder nach der Radialverteilungs-u. nach der Correlationsmeth. ergab einen Abstand von  $1,24 \pm 0,02$  Å, die auf einen Winkel von  $127^\circ \pm 3^\circ$  hinweisen. Es wurden 4 Resonanzbilder von O<sub>3</sub> angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 65. 179—81. Febr. 1943. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates and Crellin Labors. of Chem.)

LEHWALD. 182

**P. C. Sharrah** und **N. S. Gingrich**, *Röntgenstrahlbeugung des flüssigen Sauerstoffs*. Vf. untersuchen die Röntgenstrahlbeugung des fl. Sauerstoffs bei 89° K u. bei 62° K. Die Diagramme weisen bei den Temp. geringe Unterschiede auf, u. zwar erhalten sie bei 89° K Maxima bei  $\sin \theta/\lambda = 0,157$  stark u. schwächere bei 0,35 u. 0,5; bei 62° K sind die  $\sin \theta/\lambda$ -Werte der Maxima stark bei 0,159 u. schwach bei 0,35 u. 0,5. Die sich hieraus ergebenden Atomverteilungskurven zeigen dementsprechend Maxima bei 1,3; 2,2; 3,4 u. 4,2 Å für 89° K u. bei 1,25; 2,15; 3,2 u. 4,1 Å für 62° K. Vf. deuten die Ergebnisse so, daß die ersten starken Maxima von den interatomaren Abständen im 2-atomigen Mol. herrühren, die zweiten Maxima einem 3-atomigen Sauerstoff zuzuschreiben wären u. die übrigen auf Grund höherer Molekülaggregate entstehen könnten. (J. chem. Physics 10. 504—07. Aug. Erratum 692. Nov. 1942. Columbia, Mo., Univ. of Missouri.)

PLIETH. 182

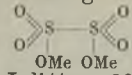
**Paul E. Giguère** und **Verner Schomaker**, *Eine Elektronenbeugungsuntersuchung von Wasserstoffperoxyd und von Hydrazin*. Für die kovalenten Einzelbindungen wurden gemessen:  $r_{O-O} = 1,47 \pm 0,02$  Å,  $r_{N-N} = 1,47 \pm 0,02$  Å u.  $r_{N-H} = 1,04 \pm 0,06$  Å u.  $H-N-N = 108 \pm 10^\circ$ . Für den Hydrazindampf wurden keine Anzeichen von Dimerisation beobachtet. Die Zers. bei etwa 140° konnte durch geringe Zusätze von Na-Metaphosphat-Lsg. verhindert werden. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2025—29. Okt. 1943.)

GEHLEN-KELLER. 182

**Cl. Duval** und **J. Lecomte**, *Über die Struktur der Metaldithionate, Vibrationsarten und Infrarot-Absorptionsspektren*. Die Infrarot-Absorptionsspektren einer größeren Zahl von einfachen u. komplexen Metaldithionaten bestätigen die mit Hilfe anderer Verff. gefundene Formel  $S_2O_6^{2-}$  für das Dithionation. Dieses Ion muß



eine symm. Struktur aufweisen. Jede der beiden Gruppen weist eine symm. pyramidenartige Struktur auf, wobei die 3 O-Atome unzer trennbar sind. Zwischen den Valenzen der 3 O-Atome besteht daher eine Resonanz. Infolgedessen bedarf die

für die Dithionate allg. angenommene Strukturformel  einer Berichtigung. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 376—84. Juli/Aug. 1944. Paris, Sorbonne, Labor. des Rech. phys.) WESLEY. 182

S. S. Bhatnagar, Brahm Prakash und Mohommed Abdul Qayyum, *Die magnetischen Suszeptibilitäten von metallischen Oxyden und ihre molekularen Strukturen, mit speziellem Hinblick auf die des Kobalts*. In Fortsetzung früherer Arbeiten an Mn- u. Cr-Oxyden (vgl. C. 1939. II. 3947, C. 1940. I. 344.) bestimmten Vff. die magnet. Suszeptibilitäten von verschied. Proben von Co<sup>II</sup>, Co<sup>II/III</sup> u. Co<sup>III</sup>-Oxyden, die auf verschied. Weise hergestellt waren. Auf Grund der beobachteten Werte für  $\mu_B$  wird die Konstitution der Kobaltoxyde diskutiert. (J. Indian chem. Soc. 18. 540 bis 554. Okt. 1941. Lahore, Univ. of the Panjab, Chem. Labor.) v. HARLEM. 182

George Jaffé, *Eine statistische Theorie der Flüssigkeiten*. 1. Mitt. Das dynam. u. therm. Verhalten einer Fl. wird aus dem Potential zweier Moleküle entwickelt, die als Kraftzentren betrachtet werden. Ihr mittlerer Abstand ist der charakterist. Parameter dieser Theorie. Seine Abhängigkeit von der molekularen D. u. der Temp. wird mit Hilfe der BOLTZMANN-Theorie u. einer Zusatzformel von P. HERTZ ermittelt. Errechnet werden die intermolekularen Kräfte, die Verteilung der potentiellen Energie innerhalb der Fl., die Verdampfungswärme, Kompressibilität, Expansion u. spezif. Wärme, die Verteilungsfunktion des 2-Phasen-Systems sowie seine Abhängigkeit von der Oberflächenspannung. Vf. gibt eine allgemeine Formel für den Fl.-Zustand an u. vergleicht seine Ergebnisse mit experimentell gewonnenen. (Physic. Rev. [2] 62. 463—76. 1/15. 11. 1942. Baton Rouge, Louisiana State Univ.) v. SCHIESZL. 186

George Jaffé, *Eine statistische Theorie der Flüssigkeiten*. 2. Mitt. In Fortsetzung der vorst. ref. Arbeit werden Dampfdruck, Oberflächenspannung u. die Umgebung des krit. Punktes diskutiert. Die gemessenen Werte der Verdampfungswärme sind durchschnittlich 55% höher als die für 10 Fl. errechneten, was auf Assoziation schließen läßt. Auch für Edelgase u. die einatomigen Metaldämpfe bleibt eine Diskrepanz. Bei der Entw. eines Ausdrucks für die Oberflächenspannung wird die Anzahl der Moll. pro cm<sup>2</sup> Oberfläche mit Hilfe von Integralen, die das Potential der mol. Wechselwrkg. enthalten, definiert. Die Zustandsgleichung der Oberflächenphase wird mit  $\gamma S^* = RT$  angegeben, wobei S\* die Oberfläche ist, in der sich ein Mol Fl. befindet, u.  $\gamma$  die Oberflächenspannung. EÖTVÖS' Gesetz ergibt sich als Grenzesetz für hohe Temperaturen. Die potentielle Energie der Oberfläche wird auch für den Fall, daß die D. der gasförmigen Phase der der Fl. vergleichbar wird, angegeben. Der Beweis der Koexistenz beider Phasen wird auf die Umgebung des krit. Punktes ausgedehnt u. die CALLETET-MATHIASsche Regel hierfür abgeleitet. Die aus einer Spezialform des Potentials abgeleitete KAMERLINGH ONNES-Konstante ergibt sich 25 bis 33% zu niedrig. (Physic. Rev. [2] 63. 313—20. 1/15. 4. 1943.) LINDBERG. 186

F. C. Auluck, S. C. De und D. S. Kothari, *Löchertheorie des flüssigen Zustandes*. Die Löchertheorie von FÜRTH wird krit. behandelt. Der Einfl. der Krümmung auf die mittlere Lebensdauer von Löchern, der Einfl. des Druckes auf die Viscosität im Zusammenhang mit der modifizierten Theorie (vgl. vorst. Ref.) u. die Wärmeleitfähigkeit von Fll. werden diskutiert. (Proc. nat. Inst. Sci. India 10. 397—405. 22/12. 1944. Delhi, Univ.) E. W. HAAS. 186

Bruce L. Hicks, *Diabatischer Fluß einer kompressiblen Flüssigkeiten*. (Sitzungsbericht.) Der stetige Fluß von unviscosen, kompressiblen, Wärmequellen enthaltenden Fll. wurde unter Benutzung eines red. Geschwindigkeitsvektors untersucht. Von den verschied. betrachteten Typen des nicht rotierenden diabat. Flusses ist einer barytrop. u. alle führen zu linearen oder quasilinearen partiellen Differentialgleichungen 2. Ordnung für die Potentialfunktion. (Physic. Rev. [2] 69. 135. 1/15. 2. 1946. Cleveland, O., Aircraft Engine Res. Labor.) R. K. MÜLLER. 186

J. E. Hagenmacher, *Eine Zustandsgleichung für gesättigte Flüssigkeiten*. Als Zustandsgleichung für gesättigte Fll. hat Vf. die Gleichung  $P = CT/(V_g + V_o + 2B)$  entwickelt, worin  $C = R/M$  u.  $B = (CT_o/2P_o) - V_o$  ist. P ist der Sättigungsdruck in at, T die Sättigungstemp. in °K,  $V_g$  u.  $V_o$  die spezif. Volumina des ges. Dampfs u. der ges. Lsg. Der Index c deutet auf krit. Werte. Mit dieser Gleichung werden die



Drucke für entsprechende  $V_g$ ,  $V_o$  u.  $T$  für  $H_2O$  vom Schmelz- bis zum krit. Punkt berechnet. Die Gleichung zeichnet sich durch ihre Einfachheit u. leichte Berechnung aus, vermag jedoch nicht die exakten Werte zu liefern, die sich bei Anwendung von Dampfdruckgleichungen ergeben. Vf. weist jedoch darauf hin, daß die Übereinstimmung besser ist, wenn die Gleichung auf einfache Gase, wie He,  $H_2$ , Ne oder  $N_2$  angewendet wird. (J. Amer. chem. Soc. 66. 313. Febr. 1944. Brooklyn, N. Y., Commonwealth Color and Chemical Co.)

WOELK. 186

**J. A. M. v. Liempt**, *Die Diffusion in Wolfram mit niedrigem Eisengehalt*. Unter Verwendung einer von Vf. früher angegebenen Näherungsformel (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54. [1935.] 847.) wurden aus dem Fe-Verlust von Fe-haltigen W-Drähten (0,04 % Fe) beim Glühen im Hochvakuum die Diffusionskoeff. des Systems ermittelt. Der Temp.-Gang des „gegenseitigen Diffusionskoeff.“ gehorcht dem Ausdruck  $D = 11,5 \exp. (-71667/T)$ . Allgemeine Betrachtungen über Diffusion in Substitutionsmischkristallen; Vorschlag der Ausdrücke „gegenseitiger Diffusionskoeffizient“ u. „Diffusionskoeffizient“ bei Diffusion in Substitutionsmischkristallen bzw. Einlagerungsmischkristallen. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64. 239—49. Sept./Okt. 1945. Eindhoven, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Physikal.-chem. Labor.)

DEEG. 190

**Ugo Croatto**, *Kristallbau mit Gitterfehlern. Lanthanoxyfluorid*. (Vgl. C. 1948. E. 1557.) Aus dem Nitrat wurde  $La_2O_3$  erhalten, durch Fällung des Nitrats  $LaF_3$ , die Mischsalze  $LaO_{0,8}F_{1,4}$  (I) u.  $LaO_{0,66}F_{1,66}$  (II) wurden durch gemeinsames Erhitzen der Komponenten auf  $1000^\circ$  gewonnen. Zur Analyse wurde La als Oxalat gefällt u. in  $La_2O_3$  übergeführt u. F als  $CaF_2$  gefällt. Messungen mittels eines Xylo-Pyknometers ergaben folgende Dichten:  $La_2O_3$  6,52;  $LaF_3$  5,88; I 6,08 u. II 6,10. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen ergaben für a bei  $La_2O_3$  3,922, bei  $LaF_3$  7,162, bei I 5,779 u. bei II 5,792, für c bei  $La_2O_3$  6,120 u. bei  $LaF_3$  7,328. Hieraus ermittelt sich das mol. Substitutionsverhältnis für  $LaF_3$  in  $LaOF$  zu 1. Die überschüssigen Anionen befinden sich auf den Plätzen  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ . Reflexe mit gemischten Indices fehlen. (Gazz. chim. ital. 73. 257—62. Aug. 1943. Padua, Univ., Ist. di Chim. Gen.)

WIEDEMANN. 195

**Shigeto Yamaguchi**, *Elektronenbeugung und die Kristallstruktur der hygroskopischen Substanz  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$* . Mittels Elektronenbeugung wird die Struktur von  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  bestimmt. Die Kantenlängen der tetragonalen Elementarzelle sind  $a = 7,19 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,35 \text{ \AA}$ . (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1113/14. 143—46. 1942. Inst. f. Physikal. u. Chem. Forsch., Iitaka-Labor., [Orig.: deutsch].)

W. FABER. 195

**Shigeto Yamaguchi**, *Bestimmung der Kristallstruktur hygroskopischer Substanzen durch Elektronenbeugung:  $ZnBr_2$* . Zur Strukturbest. hygroskop. Substanzen ist die Elektronenbeugung der Röntgenbeugung vorzuziehen, da sich bei der Elektronenbeugungsapp. im Gegensatz zu Röntgenbeugungsapp. die Probe immer im Vakuum befindet. Hinzu kommt, daß gerade hygroskop. Substanzen dazu neigen, das „N-Diagramm“ zu zeigen (vgl. C. 1941. II. 987). Für  $ZnBr_2$  ergab sich eine rhomboedr. Struktur vom  $CdCl_2$ -Typ mit  $d_{110} = 3,19$ ;  $d_{221} = 2,58$ ;  $a_0 = 6,64$ ;  $\alpha = 34^\circ 20'$ . (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1075. 291—93. Jan. 1942. [Orig.: engl.])

LENZ. 195

**C.-S. Lu und J. Donohue**, *Untersuchung der Elektronenbeugung von  $S_4N_4$ ,  $As_4S_4$  (Realgar),  $As_4S_3$  (Auripigment) und  $S_8$* . Aus den Beugungsspektren obengenannter Verb. wurden folgende kristalligraph. Daten gewonnen:  $S_8$  ist ein regelmäßig gefalteter Ring mit  $S-S = 2,07 \pm 0,02 \text{ \AA}$  u.  $\sphericalangle S-S-S = 105 \pm 2^\circ$ ; die Atome zeigen eine starke therm. Vibration. — Auripigment sublimiert bei höheren Temp. zu einer  $As_3S_6$ -Verb. mit den Dimensionen  $As-S = 2,25 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\sphericalangle S-As-S = 114 \pm 2^\circ$ . Die Strukturen von Realgar u.  $S_4N_4$  konnten nicht sicher bestimmt werden. Bei  $S_4N_4$  lassen sich die Ergebnisse am besten mit einem wannenartigen 8-Ring wiedergeben mit  $N-S = 1,62 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $S-S = 2,69 \text{ \AA}$ ,  $\sphericalangle S-N-S = 112^\circ$  u.  $\sphericalangle N-S-N = 106^\circ$ . Für Realgar wird ein bisphenoides As-Atom u. ein Viereck von S-Atomen angenommen mit  $As-S = 2,23 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $As-As = 2,49 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ,  $\sphericalangle As-S-As = 101 \pm 4^\circ$ ,  $\sphericalangle S-As-S = 93^\circ$  u.  $\sphericalangle S-As-As = 100^\circ$ . Die Ergebnisse werden ausführlich diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 66. 818—27. Mai 1944. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates and Crellin Labor.)

LEHWALD. 195

**M. B. Williams und J. L. Hoard**, *Struktur von komplexen Fluoriden. Kaliumoxyhexafluornioibat,  $K_3NbOF_6$ ,  $K_2NbOF_6$*  wurde durch isotherm. Verdampfung einer wss. Lsg. von  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  u. KF im Molverhältnis 1:4 dargestellt. Die Verb.

krystallisiert in kleinen glänzenden Würfeln u. erschien im Polarisationsmikroskop vollkommen isotrop. LAUE- u. Schwenk-Aufnahmen ergaben kub. holoedr. Symmetrie mit  $a = 8,87 \text{ \AA}$  u.  $Z = 4$ ; das Gitter ist flächenzentriert. Die Diagramme des  $K_3\text{NbOF}_6$  sind fast ident. mit denen von  $K_3\text{ZnF}_7$ , so daß angenommen werden muß, daß beide Verbb. sehr ähnliche Strukturen besitzen. Folgende Punktlagen unter Zugrundelegung der Raumgruppe  $O_h^2\text{-Fm}3m$  werden angegeben:  $4\text{Nb}$  in 32 (f): xxx u.s.w. mit  $x = 0,98$ ;  $4\text{O}$  in 32 (f) mit  $x = 0,11$ ;  $8\text{K}_I$ ,  $\text{K}_{II}$  in 32 (f) mit  $x = 0,28$ ;  $4\text{K}_{III}$  in 32 (f) mit  $x = 0,52$ ;  $12\text{F}$  in 192 (l) xyz u.s.w. mit  $x = 0,19$ ;  $y = 0,95$ ;  $z = 0,90$  u.  $12\text{F}$  in 192 (l) mit  $x' = 0,76$ ;  $y' = 0,93$ ;  $z' = 0,98$ . Die Konfiguration des  $\text{NbOF}_6'''$ -Ions kann man sich aus einer oktaedr.  $\text{NbF}_6$ -Gruppe durch Zufügen eines O-Atoms auf einer der dreizähligen Achsen hergeleitet denken; dieses Zufügen des O-Atoms ist begleitet von einer Verzerrung des Oktaeders, um die Effekte der ster. Behinderung zu unterdrücken bzw. herabzusetzen. Die Entfernungen  $\text{Nb}-\text{F}$  u.  $\text{Nb}-\text{O}$  betragen etwa  $2,0 \text{ \AA}$ , die Entfernungen  $\text{F}-\text{F}$  bzw.  $\text{F}-\text{O}$  etwa  $2,52 \text{ \AA}$ . Im Gegensatz zu  $\text{NbOF}_6'''$ , das die Symmetrie  $\text{C}_{3v}$  besitzt, hat das Ion  $\text{NbF}_7$  die Symmetrie  $\text{C}_{2v}$ . (J. Amer. chem. Soc. 64. 1139—41. Mai 1942. Ithaca N. Y., Cornell Univ., Baker Labor. of Chem.)

GOTTFRIED. 195

**H. Lambot**, *Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften von Strontiumnickelcyanid mit fünf Molekülen Wasser*. (Vgl. C. 1944. I. 1363.) Drehkristallaufnahmen ergaben für die monokline Elementarzelle von  $\text{Sr}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  die Dimensionen  $a = 10,33 \text{ \AA} \pm 1/2\%$ ;  $b = 15,18 \text{ \AA} \pm 1/2\%$ ;  $c = 7,28 \text{ \AA} \pm 1/2\%$ ;  $\beta = 98^\circ 47' \pm 1^\circ$ . Raumgruppe ist  $\text{C}_{2h}^2$ ;  $Z = 4$ . Die Struktur wurde mit Hilfe von HARKER-Projektionen u. FOURIER-Analysen aufgeklärt. Folgende Atomkoordinaten wurden festgelegt:  $4 \text{Sr}$  ( $x =$ ) 0,500; ( $y =$ ) 0,31; ( $z =$ ) 0;  $2\text{Ni}_I$  0; 0; 0;  $2\text{Ni}_{II}$  0; 0; 0,500;  $4\text{C}_I$  0; 0; 0,122;  $0,4\text{C}_{II}$  0; 0,122; 0,500;  $4\text{C}_{III}$  0,183; 0; 0;  $4\text{C}_{IV}$  0,183; 0; 0,500;  $4\text{N}_I$  0; 0,200; 0;  $4\text{N}_{II}$  0; 0,200; 0,500;  $4\text{N}_{III}$  0,295; 0; 0;  $4\text{N}_{IV}$  0,295; 0; 0,500;  $4\text{H}_2\text{O}_I$  0,500; 0; 0,250;  $8\text{H}_2\text{O}_{II}$  0,316; 0,178; 0,305;  $8\text{H}_2\text{O}_{III}$  0,316; 0,178; 0,695. Die hauptsächlichsten interatomaren Abstände sind tabellar. zusammengestellt. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 12. 439—52. Juni 1943. Lüttich, Univ.)

GOTTFRIED. 195

**H. Lambot**, *Untersuchungen über Kaliumplatininitrit  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$* . 1. Mitt. *Kristallographische Untersuchung*. Die goniometr. Vermessung von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  ergab monokline Symmetrie mit dem Achsenverhältnis  $a:b:c = 0,6058:1:0,7186$ ,  $\beta = 96^\circ 12 1/2'$ . Die Brechungsindizes für  $\lambda = 578 \text{ m}\mu$  mit  $\alpha = 1,590$ ;  $\beta = 1,670$ ;  $\gamma = 1,685$ . Ebene der opt. Achsen ist (010), der opt. Achsenwinkel  $2V = 51^\circ 08'$ . Drehkristallaufnahmen ergaben die Elementarkörperdimensionen  $a = 7,74 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,87 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,24 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 96^\circ 15'$ . Raumgruppe ist  $\text{C}_{2h}^2\text{-P}2_1/a$ ;  $Z = 4$ . (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 12. 463—67. Juni 1943. Lüttich, Univ.)

GOTTFRIED. 195

**H. Lambot**, *Untersuchungen über Kaliumplatininitrit  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$* . 2. Mitt. *Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Struktur wurde mit Hilfe von PATTERSON-HARKER-Projektionen aufgeklärt. Es wurden die folgenden Atomkoordinaten festgelegt:  $2\text{Pt}_1$  ( $\theta_1 =$ )  $0^\circ$ ; ( $\theta_2 =$ )  $0^\circ$ ; ( $\theta_3 =$ )  $0^\circ$ ;  $2\text{Pt}_2$  0; 0; 180;  $4\text{N}_1$  0; 53,1; 24,1;  $4\text{N}_2$  0; 53,1; 155,9;  $4\text{N}_3$   $91 1/2$ ; —5,7;  $26 1/2$ ;  $4\text{N}_4$   $91 1/2$ ; —5,7;  $206 1/2$ ;  $4\text{O}_1$  0; 76,9; —9,7;  $4\text{O}_2$  0; 76,9; 170,3;  $4\text{O}_3$  0; 58,7;  $70 1/2$ ;  $4\text{O}_4$  0; 58,7;  $250 1/2$ ;  $4\text{O}_5$  98,8; —6,2; 74;  $4\text{O}_6$  98,8; —6,2; 254;  $4\text{O}_7$  133,1; —8,4; —1,9;  $4\text{O}_8$  133,1; —8,4; 178;  $4\text{K}_1$  150; 52; 90;  $4\text{K}_2$  52; 120; 270. Im Gitter besetzen die N-Atome die Ecken eines Quadrates, in dessen Mittelpunkt ein Pt-Atom sitzt. Die Ebene der Pt-N-Bindungen ist gegen (001) um  $18^\circ$  nach der Achse  $c$  u.  $18^\circ$  nach der Achse  $a$  zu geneigt. Der Abstand Pt—N beträgt  $2,02 \text{ \AA}$ . Die  $\text{NO}_2$ -Gruppen haben alle die gleiche Winkelform mit dem Abstand  $\text{N}-\text{O} = 1,22 \text{ \AA}$  u. dem Winkel  $\text{O}-\text{N}-\text{O} = 127^\circ$ . Die K-Atome sind von je acht O-Atomen mit Abständen zwischen  $2,32 \text{ \AA}$  u.  $3,29 \text{ \AA}$  umgeben. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 12. 541—54. Juli 1943.)

GOTTFRIED. 195

**H. Lambot**, *Über die hellfarbige Form des Kaliumplatooxalates  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* . Die Platooxalate treten in verschied. Formen auf, einer hellfarbigen Form u. einer dunkelfarbigen oder kupferfarbenen Form. Die von verschied. Seiten hierfür gegebenen Erklärungen werden diskutiert. Vf. untersucht kristallograph., opt. u. röntgenograph. die gelbe Form des  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Auf Grund der goniometr. Vermessung u. röntgenograph. Unters. wurde die bisherige Aufstellung abgeändert u. als Achsenverhältnis  $a:b:c = 0,4712:1:0,4311$ ;  $\beta = 112^\circ 53'$  angenommen. Opt. sind die Kristalle positiv, Ebene der opt. Achsen ist (010). Im Gegensatz zu anderen Autoren wurde kein Dichroismus beobachtet. Die Brechungsindizes für  $\lambda = 578 \text{ m}\mu$  wurden zu  $\alpha = 1,437$ ;  $\beta = 1,555$ ;  $\gamma = 1,774$  gemessen; der Winkel der opt. Achsen



ist  $81\frac{1}{2}^\circ$ . — Aus Drehkristallaufnahmen wurden die folgenden Elementarkörperdimensionen bestimmt:  $a = 6,68 \text{ \AA}$ ;  $c = 14,03 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,15 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 113^\circ$ . Raumgruppe ist  $C_{2h}^2 - P2_1/c$ ;  $Z = 2$ . (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 15. 464—72. Nov. 1946. Lüttich, Univ., Labor. d'Appl. des Rayons X.)

GOTTFRIED. 195

**André Aron**, *Die dünnen Metallschichten*. Zusammenfassende Darst. von Arbeiten über dünne Metallschichten, ihre Herst., ihre physikal., chem. u. physikal.-chem. Eig., ihre Anwendung u. Theorie. — 144 Literaturangaben. (Ann. Physique [12] 1. 361—494. Juli/Aug. 1946.)

H. SCHULLER. 196

**Antoine Colombani**, *Die Eigenschaften von „ionoplastischem“ Nickel*. Untersucht wurden durch Kathodenzerstäubung erhaltene Schichten von Ni. Die Kathodenzerstäubung wurde in  $H_2$  vorgenommen bei einem möglichst kleinen Abscheidungsdruck, um eine nennenswerte Erwärmung der Schicht zu vermeiden. Es wurden homogene Schichten von schwärzlichem Aussehen erhalten. Der elektr. Widerstand in Abhängigkeit von der Dicke wurde bestimmt. Über  $178 \text{ m}\mu$  kann die Schicht als massiv betrachtet werden. Ihr Widerstand ist jedoch 85mal so stark wie der von n. Ni. Aus der Unters. der Leitfähigkeit bei kleinen Dicken ergibt sich, daß atomare Gruppierungen vorliegen, die den Adsorptionsgesetzen von VAN DER WAALS-LONDON unterworfen sind. Röntgenunters. bestätigen, daß die Schichten amorph u. von atomaren Gruppierungen gebildet sind. Beim Erhitzen im Vakuum verändert sich der Widerstand. Alle Veränderungen sind progressiv u. in gewissem Sinne irreversibel. Unter  $220 \text{ m}\mu$  bleiben die Schichten trotz Glühens amorph. Bei dickeren Schichten bildet sich zunächst ein hexagonales dicht gepacktes Gitter, das bei Schichten über  $360 \text{ m}\mu$  in das kub. flächenzentrierte des n. Ni mit demselben Parameter  $3,52 \text{ \AA}$  übergeht. Trotz der Strukturidentität ist der elektr. Widerstand noch 7mal so hoch wie der von n. Ni. Schichten unter  $220 \text{ m}\mu$  verhalten sich in der Abhängigkeit ihres Widerstandes von der Temp. wie Halbleiter. Ferromagnetismus tritt erst auf, wenn ein 3 dimensionales kub. flächenzentriertes Gitter vorliegt. 86 Schrifttumsstellen. (Ann. Physique 11. [19] 272—326. Juli/Sept. 1944.)

VIER. 196

**W. Lotmar**, *Über die Kristallisation dünner Antimonschichten*. (Vgl. C. 1948. II. 369.) Vf. untersucht die Abhängigkeit der spontanen Keimzahl von der Trägerbeschaffenheit, chem. Reinheit u. Schichtdicke. Die Keimzahl kann durch mechan. Reize oder Einw. einer Gasentladung stark erhöht werden. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalleine hängt von der Schichtdicke ab. Die Umwandlungsgrenze liegt für  $15^\circ$  bei Schichtdicken von  $180 \text{ \AA}$ . Auskrist. Sb-Schichten zeigen zwischen gekreuzten Nicols Sphäritstruktur; der krist. Teil der Schicht zeigt wesentlich stärkere Streuung — vermutlich an den Korngrenzen der Kristallite — als der amorphe Teil. Freischwebende Sb-Schichten sind sowohl amorph als krist. mechan. zusammenhängend. Schichten von  $700 \text{ \AA}$  Dicke ergaben bei einzelnen Sphäriten eine von Zentren auslaufende Fältelung, vermutlich infolge von Spannungen. Polarisationsopt. Beobachtungen stehen im Einklang mit früheren Elektronenbeugungsaufnahmen. Neue Bilder zeigen Übereinstimmung in der Mannigfaltigkeit des opt. u. Interferenzbildes. Als prim. Kristallite angesprochene Strukturelemente von  $200\text{—}400 \text{ \AA}$  müssen in größeren Bezirken geregelt sein. Ihr Durchmesser wird auf ca.  $0,01 \text{ mm}$  geschätzt. (Helv. physica Acta 18. 369—88. 31/8. 1945. Aarau, Labor. der Kern & Co. A. G.)

E. W. HAAS. 196

**W. Lotmar**, *Die Kristallitgröße dünner Antimonschichten*. Mit der von IDUNI beschriebenen Meth. der Elektronenbeugung werden aufgedampfte, dünne Sb-Schichten untersucht. Die Diagramme zeigen, daß die Kristallite ca.  $30 \text{ m}\mu$  Durchmesser haben, übereinstimmend mit Abschätzungen aus polarisationsopt. Befunden (vgl. vorst. Ref.). Die Körnung des Bildes beträgt nur ca.  $30 \text{ m}\mu$ , was möglicherweise auf eine mosaikartige Struktur schließen läßt. (Helv. physica Acta 19. 234. 1946.)

LINDBERG. 196

**J. J. Bikerman**, *Oberflächenrauheit und gleitende Reibung*. Einleitend stellt Vf. fest, daß die moderne Ansicht, nach der die gleitende Reibung durch Adhäsion verursacht wird zugunsten der alten COULOMBSCHEN Theorie, nach welcher die Rauheit der Oberfläche maßgebend ist, revidiert werden muß. Vf. untersucht die allgemeinen Merkmale der Oberflächenrauheit u. beschreibt die Methoden zu deren Messung, die er in solche ohne festen Kontakt (opt. u. Gesamtoberflächenunters. aus der Filmbldg. oder elektrochem.) u. solche mit festem Kontakt (z. B. Trassierung mit Nadel, Berührung zweier Flächen, elektr. Kontakt) einteilt. Die COULOMBSCHEN Theorie der gleitenden Reibung wird ebenso wie die Adhäsionstheorie eingehend behandelt u. die Eliminierung von Grenzflächenschichten untersucht. Der Gleit-



widerstand u. der Widerstand der gleitenden Reibung sowie die Wrkg. monomol. Schichten u. dickerer Schmiermittelfilme werden untersucht u. die Reibung in Zapfenlagern behandelt. (Rev. mod. Physics 16. 53—68. Jan. 1944.)

JÄGER. 196

**Ernst Zehender** und **Albert Kochendörfer**, *Bestimmung der Mosaikstruktur unverformter Metalle aus der Breite der Röntgenlinien*. Messung der Linienbreiten von unverformten Metallen u. Best. der Größe der Mosaikteilchen. (Physik. Z. 45. 93—108. 15/5. 1944. Stuttgart, TH., II. Physik. Inst., KWI für Metallforsch.)

GERHARD SCHMIDT. 197

**Harold P. Klug**, *Die erneute Bestimmung der Gitterkonstanten von Blei*. Die erneute Röntgenunters. der Gitterkonstanten eines 99,999% reinen Pb (übrige Verunreinigungen Bi u. Cu) ergab bei  $25 \pm 0,1^\circ$  einen Wert von  $a_0 = 4,9408 \pm 0,0001$  kX-Einheiten. Die hieraus berechnete D. bei  $25^\circ$  beträgt 11,341. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1493—94. Aug. 1946. Pittsburgh, Pa., Univ. of Minnesota, Inst. of Technol.)

LEHWALD. 197

**Syoiti Matuda**, *Elektronentheorie der Legierungen*. Unter Einführung des Begriffs eines Sekundärübergitters, das aus der Anordnung der verd. gelösten Komponenten bestimmt wird, werden statist. Berechnungen des Ordnung-Unordnungs-Übergangs angegeben. Vf. entwickelt daraus unter Benutzung von HARTREE-Funktionen die Elektronenpotentiale u. gibt für den eindimensionalen Fall eine explizite Berechnung an. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 41. Nr. 1143. 43—61. Sept. 1943. [Orig.: engl.])

GANS. 197

**F. D. Bennett**, **J. R. Doig** und **W. R. Ham**, *Durch Wasserstoffdiffusion bestimmte Übergänge in Kobalt-Nickel- und Eisen-Nickel-Legierungen*. Die Messung der Diffusionsgeschwindigkeit von  $H_2$  in Metallen ist eine empfindliche u. genaue Meth. zur Best. von Umwandlungspunkten. Zwei untersuchte Ni-Co-Legierungen, die bei  $600$  bzw.  $910^\circ$  ihre magnet. Eiggg. ändern, ließen am Knick der Diffusionskurve den CURIE-Punkt für reines Ni erkennen. Ein ähnliches Verb. zeigten zwei Fe-Ni-Legierungen (Umwandlungspunkte bei  $340$  u.  $561^\circ$ ). Beide Male trat eine deutliche Unstetigkeit in der Kurve bei  $769^\circ$ , der CURIE-Temp. des reinen Fe, auf. Eine Co-Fe-Legierung zeigte den Umwandlungspunkt des Co bei  $1112^\circ$ . Die Zeitdauer, in der sie mit  $H_2$  behandelt worden war, hatte keinen Einfluß. Die Ggw. eines Legierungsbestandteils in Fe, Co oder Ni ändert die magnet. Umwandlungstemp., sie ändert aber nicht die CURIE-Temp. des reinen Fe, Co oder Ni. Diese Ergebnisse zeigen, daß in ferromagnet. Legierungen bei den CURIE-Tempp. der Elemente Elektronenübergänge auftreten, die nicht von einer Änderung des magnet. Verb. der Legierungen selbst begleitet zu sein brauchen. (Physic. Rev. [2] 62. 295—96. 1/15. 9. 1942. Pennsylvania State Coll.)

F. W. KRÜGER. 197

**M. N. A. Hall**, **S. L. H. Martin** und **A. L. G. Rees**, *Die Löslichkeit von Wasserstoff in Zirkonium und festen Zirkonium-Sauerstoff-Lösungen*. Vff. berichten über eine eingehende Unters. der isothermen Löslichkeit von  $H_2$  in reinem Zr sowie in Zr, das bis zu 50 At.-% O in fester Lösung enthält. Die Unters. erstreckten sich bis zu Tempp. von  $1000^\circ$  u. Drucken von 1 at, wobei bes. Vorkehrungen getroffen wurden, um Störungen durch Bldg. von Oxyd- oder Nitridfilmen an der Oberfläche des Metalls zu eliminieren. Die erhaltenen Isothermen zeigen krit. Erscheinungen, wie sie auch im Syst. Pd—H beobachtet wurden. Der Asymmetrie des Zweiphasengebietes u. den beobachteten Einfl. von  $O_2$  auf die Form der Isothermen nach scheint mehr als ein einziger Lösungsvorgang vorzuliegen. Die Ergebnisse lassen ferner die bei  $865^\circ$  stattfindende Gitterumwandlung des Zr erkennen. Die bei früheren Unterss. beobachteten Unstimmigkeiten werden von Vff. auf Verunreinigungen mit O bzw. N zurückgeführt. (Trans. Faraday Soc. 41. 306—16. Juni 1945. Mitcham, Surrey, Philips Lamps Ltd., Material Res. Labor.)

R. STEIN. 197

**Howard S. Coleman** und **Henry L. Yfagley**, *Die Methode dünner Filme*. Vff. entwickeln eine einfache Meth. zur Beobachtung intermetall. Diffusionsgeschwindigkeiten. Auf einen Mikroskopschlitten als Filmträger wird ein Metall u. darüber ein zweites aufgedampft. Die Diffusionsgeschwindigkeit wird bei verschied. Tempp. mit Hilfe der Reflexionsänderung der Oberfläche während der Diffusion der Metalle untersucht. Die Meth. gestattet die Unters. der Geschwindigkeit der Diffusion von Metall durch Metall u. in einigen Fällen auch von Gasen durch Metalle bei  $50^\circ$  u. einem Zeitabschnitt von 5 Minuten. Die mit dieser Meth. gefundenen Aktivierungsenergien stimmen gut mit den auf andere Weise ermittelten Werten überein; für

die Diffusion von *Au* in *Pb* wurde z. B. der Wert von  $13700 \pm 300$  cal ermittelt. (Physic. Rev. [2] 62. 295. 1/15. 9. 1942. Pa., Pennsylvania State Coll.)

SCHLEGEL. 197

Zdeněk Horák, *Restitutionskoeffizient und Stoßelastizität*. Ausgehend von den Elastizitätstheorie von HERTZ u. BOUSSINESQ wurde abgeleitet, daß der wechselseitige Restitutionskoeff. beim Stoß zweier elast. Körper sich als arithmet. Mittel der Restitutionskoeff. der beiden Körper berechnet, wobei in den Ausdrücken hierfür der Elastizitätsmodul u. die POISSONSche Konstante auftreten. Gegenüber der Theorie von HODGKINSON (Über den Stoß unvollkommen elast. Körper, London 1835;) folgen Abweichungen, wie es am Stoß zwischen *Jenaer Glas* u. *Pb* gezeigt werden konnte. Das Paar *Kautschuk-Kork*, deren POISSONSche Konstante sich um  $\frac{1}{2}$  unterscheidet, ergibt sich wegen der nahezu ident. Elastizitätskoeff. beider Substanzen ein vom HODGKINSONSchen Wert nur wenig unterschiedlicher Restitutionskoeffizient. Die von TIMOSHENKO (Z. f. Mathem. u. Physik 62. [1914.] 198) u. TALLQVIST (Fysisk Tidsskr. 21. [1923.] 188) beobachtete Unstimmigkeit zwischen Theorie u. Vers. konnte geklärt werden. (Sbornik Masarykovy Akad. Práce 20. 255 bis 278. 1946.)

STAHL. 200

Clarence Zener, *Ein theoretisches Kriterium für die Hervorrufung von Gleitstreifen*. Die Kraft, die zur Deformation eines Metalls nötig ist, wird berechnet aus der Annahme, daß diese gleich der zur Fortpflanzung der Gleitlinien nötigen Kraft sei. Aus der lokalen Scherkraft u. einem Faktor für die Kraftkonz. in der Fortpflanzungsrichtung der Gleitlinien wird ein Ausdruck für die Deformationskraft abgeleitet, der diese lokale Scherkraft, den Abstand der Atomebenen parallel zu den Gleitlinien u. den mittleren Korndurchmesser enthält. Messungen an Cu-Legierungen ergaben im wesentlichen die Richtigkeit der angegebenen Annäherung. (Physic. Rev. [2] 69. 128—29. 1/15. 2. 1946. Chicago, Ill., Univ., Inst. for the Study of Metals.)

CONRAD. 200

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

Kuan Han Sun und Alexander Silverman, *Graphische Methode zur Umrechnung der Zusammensetzung ternärer Systeme*. Die (C. 1945. I. 3.) beschriebene Meth. I zur Umrechnung von Konz. (Vol., Mol-, Gewichts-%) in bin. Systemen wird mit Dreieckskoordinaten auf tern. Systeme ausgedehnt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 872—73. Juli 1942. Pittsburgh, Pa., Univ. of Pittsburgh.)

LACMANN. 221

J. A. Campbell, *Eine Verteilungsgleichung*. Vf. zeigt die Anwendung der FREUNDLICH-Gleichung auf die Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen zwei Phasen, welche gasförmig-fl., fl.-fl., gasförmig-fest oder fl.-fest sein können. Die Gleichung gilt nicht, wenn in dem System eine chem. Rk. oder eine extrem starke Dissoziation auftritt. An 16 Systemen zeigt er die Anwendbarkeit des Verfahrens. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 1158—61. Dez. 1944. Berkeley, Univ. of Calif.)

v. SCHIESZL. 221

Paul M. Doty, *Die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes zwischen einem Gas und einer heißen Oberfläche*. Aus den Versuchsdaten von ROBERTS u. BRUCE (C. 1937. I. 2087.) kann gezeigt werden, daß innerhalb der Versuchsfehler alle H<sub>2</sub>-Moll., die auf einen heißen W-Draht auftreffen, mit der Oberfläche in therm. Gleichgewicht kommen u. in die Gasphase zurückkehren als Gemisch von Atomen u. Moll. in Gleichgewichtskonz., die durch die Temp. des Drahtes u. die Zahl der auftreffenden Moll. bestimmt sind. Ein solche Gleichgewichtseinstellung findet aber wahrscheinlich nur bei Moll. u. Oberflächen statt, zwischen denen wie in diesem Beispiel eine Chemisorption erfolgt. (Weitere Beispiele Halogene u. O<sub>2</sub> an W). Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung muß rascher sein als die Ad- u. Desorptionsprozesse; direkte Schlußfolgerungen auf den eigentlichen Mechanismus sind aus dieser Tatsache jedoch nicht möglich. Bei Moll., die an heißen Oberflächen nur elast. reflektiert werden (CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Cl) ist die Verweilzeit meist nicht ausreichend zur Anregung der Schwingungsfreiheitsgrade, welche eine Voraussetzung für einen Zerfall im Gleichgewichtsverhältnis wäre. (J. chem. Physics 11. 557—59. Dez. 1943. New York, Columbia Univ.)

REITZ. 221

R. Ripan und N. Grivu, *Untersuchung der Bildung von Amminen in sauren Lösungen*. 1. Mitt. *Die Metallbenzoate mit Hexamethylentetramin*. Aus den Benzoaten von Ni, Co, Cd, Zn u. Mn werden mit Hexamethylentetramin (Urtp.) in neutralem oder schwach saurem Milieu (HNO<sub>3</sub>) einfache, krist., in kaltem W. lösl., an der Luft



beständige Ammine dargestellt.  $Cd(C_6H_5COO)_2$  Urtp.  $\cdot 4H_2O$ ,  $Ni(C_6H_5COO)_2$  Urtp.  $\cdot H_2O$ , grün;  $Ni(C_6H_5COO)_2$  Urtp.  $\cdot 4H_2O$ , hellblau;  $(CoC_6H_5COO)_2$  Urtp., blaugrün;  $Mn(C_6H_5COO)_2$  Urtp.  $\cdot 3 \cdot 4H_2O$  u.  $Zn(C_6H_5COO)_2$  Urtp.  $\cdot 2H_2O$ , das unter Zers. in warmem W. lösl. ist. In Ggw. eines großen Überschusses von Säure werden Verbb. höherer Ordnung erhalten, fast immer in Form von Anhydriden mit einem Mol. Urtp.:  $Cd_2(C_6H_5COO)_4$  Urtp.  $\cdot 12H_2O$ , lösl. in W.;  $Ni_2(C_6H_5COO)_8$  Urtp., dunkelgrün, lösl. in warmem W.;  $Zn_4(C_6H_5COO)_8$  Urtp., lösl. in warmem W. unter Hydrolyse;  $Co_4(C_6H_5COO)_8$  Urtp., dunkelblaugrün, lösl. in warmem W. unter Hydrolyse. Für Cu wurde in einem weniger sauren Milieu als für die Darst. der Ammine mit 1 Mol Urtp. notwendig wäre, die Verb.  $Cu_3(C_6H_5COO)_6$  Urtp., blaugrüne Krist., schwerlösl. in warmem W. erhalten. (Bul. Soc. Ştiinţe Cluj, România 9. 545—56. 23/2. 1945. Sep.)

GEHLEN-KELLER. 223

**F. K. Broome, A. W. Ralston und M. H. Thornton, Komplexbildung von Aminen mit hohem Molekulargewicht.** 1. Mitt. Obwohl sich die hochmol. Amine von den niedrigmol. deutlich unterscheiden, sind Komplexverbb. der hochmol. Amine mit Metallen bisher nicht beschrieben worden. Vff. stellen eine Reihe derartiger Verbb. mit Schwermetallsalzen her u. diskutieren deren Eigw. u. Zusammensetzung. — Das Amin-Metallverhältnis beträgt dabei ausschließlich 2:1.

Versuche. Die als Ausgangsmaterial verwendeten *Dodecylamin* u. *Octadecylamine* wurden nach der früher beschriebenen Meth. hergestellt (C. 1941. II. 2928), das *Diocylamin* nach HOERR u. Mitarbeiter (C. 1946. II. 186) u. sämtlich durch Rektifikation gereinigt. — Die Herst. der Komplexsalze erfolgt nach 6 verschied. Methoden. — A) 1 Mol Metallsalz in A. zu einer Lsg. von 2 Molen Amin in A. bei Zimmertemp. rühren, durch Abkühlen fallen die Komplexverbb. quantitativ aus, abfiltrieren u. aus geeigneten Lösungsmitteln umkristallisieren. — B) 1 Mol Metallsalz u. 2—4 Mole Amin mit einem Lösungsm. überschichten u. am Rückfluß bis zur Beendigung der Rk. erhitzen; aufarbeiten wie bei A). — C) 1 Mol Metallsalz u. 2 Mole Amin in  $N_2$ -Atmosphäre unter Rühren bis zum F. des Amins bzw. bis zur Homogenität erhitzen. Rk.-Prod. nach dem Abkühlen mit geeignetem Lösungsm. lösen u. aufarbeiten. — D) 1 Mol Metallhydroxyd mit 2 Molen Alkylammoniumchlorid in Trichlormethan bis zum Sieden erhitzen. Das komplexe Chlorid wird unter Wasserabspaltung gebildet; wie oben aufarbeiten. — E) Das aus 2 Molen Alkylammoniumhalid u. 1 Mol Metallhalid gebildete Doppelsalz wird in W. oder A. mit der theoret. Menge NaOH unter Bldg. des Komplexes u. Na-Halid behandelt. — F) Das in E) beschriebene Doppelsalz wird in A. gelöst u. mit einem Überschuß Amin in A. behandelt unter Bldg. des Komplexes. — Ausgangsmaterialien: R = *Dodecylamin*,  $C_{12}H_{25}NH_2$ , E. 28,23°; R' = *Octadecylamin*,  $C_{18}H_{37}NH_2$ , E. 52,38°; R'' = *Diocylamin*,  $(C_8H_{17})_2NH$ . — Dargestellte Verbb.:  $CuR_2Cl_2$ , nach A—F in Chlf., F. 128°. —  $CuR_2(OAc)_2$  nach B in A., F. 86°. —  $AgR_2NO_3$ , nach A u. B in A., F. 75° (Zers.). —  $ZnR_2Cl_2$ , nach A u. B in Chlf., F. 135—136°;  $ZnR_2Br_2$ , nach A in Ä. oder PAe., F. 137—140°. —  $CdR_2Cl_2$ , nach A u. B in Chlf., F. 155—156° (Zers.). —  $CuR'_2Cl_2$ , nach A in Chlf., F. 126°. —  $CuR'_2(OAc)_2$ , nach B in A., F. 95,5 bis 96°. —  $CuR''_2Cl_2$  nach B in Ä., F. 126—127°. — Die nach den Methoden A bis F hergestellten Komplexsalze zeigen sämtlich folgende Eigw.: unlösl. in kaltem W., in heißem W. Zers. unter Bldg. des freien Amines, Metalloxyd oder -hydroxyd u. wahrscheinlich Aminohydrochlorid u. bas. Metallsalz; die Chloride sind in heißem Trichlormethan lösl., bei Zimmertemp. prakt. unlösl., nicht jedoch der sek. Aminkomplex, dieser ist bereits in kaltem Trichlormethan leicht lösl.; die Chloridkomplexe mit prim. Amin sind in heißem A. etwas lösl., sek. Amine werden in A. zersetzt, sind jedoch leicht lösl. in heißem Ä., PAe. oder Isobutanol. Die Acetate sind leicht lösl. in Trichlormethan u. heißem A., weniger lösl. in heißem Ä., der  $AgNO_3$ -Komplex ist leicht lösl. in heißem A., der  $ZnBr$ -Komplex in heißem A., Ä. oder PAe. — Der aus *Dodecylamin* u.  $AgCl$  nach C) hergestellte Komplex, F. 71,5°, wurde nur in unreiner Form gewonnen, ist sehr photosensibel, enthält ~ 3 Amino- u. 4  $AgCl$ -Gruppen, unlösl. in W., Ä., Trichlormethan, Bzl., Aceton u. wird in  $CH_3OH$  zersetzt. — Weiter wurden dargestellt *Cu-Dodecylammoniumchlorid* u. *Cu-Octadecylammoniumchlorid*, beide Verbb. zeigen große Ähnlichkeit. Darst.: Ein Überschuß an Cu-Chlorid in A. wird zu einer Lsg. von R in A. gegeben: Nd. von  $CuCl_2 \cdot 2RCl$ , aus A. gelbe Platten, die bei 100° in Goldfarbe übergehen, F. > 200°, lösl. in W., Ä., unlösl. in Trichlormethan. (J. Amer. chem. Soc. 68. 67—69. 18/1. 1946. Chicago, Ill., Res. Labor. of Armour & Co. and Purdue Univ., Dep. of Agricultural Chem.)

H. P. FIEDLER. 223

**C. J. Kelley und P. A. McCusker, Kristalline Komplexe von Arsen-, Antimon- und Wismut-Trihalogeniden mit Diozan.** (Vgl. C. 1943. I. 1034.) Vff. erhalten aus



As-, Sb- u. Bi-Halogeniden u. wasserfreiem Dioxan gut kristallisierte, definierte Verbindungen. Alle Dioxanate wurden durch direktes Zufügen der Halogenide zu Dioxan u. nachfolgendem Umkrist. aus Dioxan erhalten.  $2AsCl_3 \cdot 3C_4H_8O_2$ , F. 75 bis 81°;  $2AsBr_3 \cdot 3C_4H_8O_2$ , F. 60—64°;  $AsF_3 \cdot C_4H_8O_2$ , 66—72°;  $2SbCl_3 \cdot 3C_4H_8O_2$ , F. 129—132°;  $SbCl_3 \cdot 2C_4H_8O_2$  (je nach Trocknung der erhaltenen Prodd.);  $2SbBr_3 \cdot 3C_4H_8O_2$ , F. 155—164°;  $2BiCl_3 \cdot 3C_4H_8O_2$ , F. 221—226°. — As<sub>2</sub>J<sub>3</sub> u. SbJ<sub>3</sub> lieferten keine Koordinationskomplexe mit Dioxan. Ferner wurden die Dissoziationsdrucke dieser Dioxanate bei 20° gemessen u. der Dissoziationsdruck von  $SbCl_3 \cdot 2C_6H_6/O_2$  von 0 bis 20° bestimmt. Im Dampfzustand tritt vollständige Dissoziation des AsCl<sub>3</sub>-Dioxan-Komplexes ein; alle Komplexe zerfallen beim Lösen in Benzol. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1307—09. Juli 1943. Notre Dame, Univ., Dep. of Chem.)

J. MATTNER. 223

**Frank E. E. Germann und Richard P. Germann**, *Die Darstellung von Löslichkeitskurven in linearen Koordinaten*. Vff. gehen von der Gleichung von MORTIMER aus,  $\log 1/c = 0,05223/T (a + b)$ , in der c der Molenbruch des gelösten Stoffes in einem Lösungsm. bei der Temp. T bedeutet, während a die Mischungswärme in Joule/Grammol u. b eine experimentell zu bestimmende Konstante sind. Mit Hilfe einer graph. Meth., welche als Skalen  $1/T$  u.  $\log 1/c$  verwendet, kann die Löslichkeit eines Stoffes in einem organ. Lösungsm. berechnet werden. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 93—96. Jan. 1944. Boulder, Univ. of Colorado.)

v. SCHIESZL. 224

**Edouard Calvet**, *Über den Verlauf der Lösung fester Stoffe, untersucht im Mikrocalorimeter*. Messungen der mit der Auflsg. von festen Stoffen in geeigneten Lösungsmitteln anfänglich (wenn die ersten Moll. des Lösungsm. sich auf dem zu lösenden Stoff niederlassen) verknüpften Wärmetönung zeigen: Die Wärmetönung drückt die Affinität des Lösungsm. zu dem zu lösenden Stoff aus u. gestattet, den Verlauf der Auflsg. wiederzugeben. Das Verh. von Nitrocellulose (I) unterscheidet sich von dem eines krist. Stoffes dadurch, daß die Gelatinierung von I nicht die Diskontinuität der gewöhnlichen Auflsg. zeigt. I bildet mit zahlreichen Lösungsmm. Komplexverb. deren Zus. ermittelt wird u. die auch in verd. Lsgg. vorhanden sind, wie aus der positiven hohen Lösungswärme hervorgeht. Die Gelatinierung von I mit A.-Ae.-Gemischen wird eingehend untersucht. (Mém. Serv. chim. État 32. 168—219. 1945.)

WESLY. 224

**Albert Tian**, *Untersuchungen über die Wirkung eines Centrifugierfeldes auf echte Lösungen*. Die mit Lsgg. von Salzen u. Saccharose ausgeführten Verss. zeigen, daß die durch ein Centrifugierfeld bestimmte Konz. der Lsg. mit der Entfernung von der Drehachse wächst. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 305—12. Juli/Aug. 1944. Marseille, Fac. des Sciences, Labor. de Chim. gén.)

WESLY. 224

**M. E. Darmon**, *Die Solvation der Ionen*. Vf. beschreibt verschied. experimentelle u. techn. Methoden zur Best. des Hydratationsgrades u. zum Nachw. einer Hydratation überhaupt. Hydratationstheorien werden diskutiert. (Mém. Sci. physiques 1946. Nr. 48. 1—62. Paris, Univ. Fac. des Sciences.)

MOSLÉ. 224

**Jaques Bénard**, *Die Kristallstruktur als Faktor der Reaktionen von festen Körpern*. In einem Syst. von krist. Verb. hängen chem. Wirksamkeit u. Diffusion oft von der Orientierung ab. Die von diesen beiden Faktoren abhängige Rk.-Geschwindigkeit muß als eine vektorielle, anisotrope Größe betrachtet werden. Die aus anderen festen Phasen entstehenden festen Phasen erleiden oft durch erstere einen Einfl. von geometr. Ordnung, bes., wenn es sich um Oberflächenrkk. handelt. Dieser Einfl. offenbart sich aber auch in 3-dimensionalen Systemen. (Zers. von festen Metallsgg., Entwässerung von Brcit). Die Rkk. der festen Körper, die nur geringe Veränderungen der Kristallstruktur hervorrufen, vollziehen sich leicht, selbst bei wenig erhöhten Temperaturen. Solche Rkk. laufen im allg. stufenweise ab. Auf Grund dieser Beobachtungen wird der Begriff der geometr. Passivität für Rkk. fester Körper u. eine rationale Einteilung der Umlagerungen, deren Sitz die Kristallgitter sein können, eingeführt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 511—21. Sept./Okt. 1946.)

WESLY. 225

**Gaston Charlot**, *Die Geschwindigkeit von Oxydations-Reduktions-Reaktionen*. Die Redoxsysteme sind selten reversibel. Vielfach ist die Rk.-Geschwindigkeit in einer der beiden Richtungen sehr gering oder gleich Null. Die Rk.-Geschwindigkeit hängt ab von der Zus. des Oxydationsmittels, vom  $p_H$ , von der Temp., von der Konz. u. von der Redoxpotentialdifferenz. Für manche Ionen in reversiblen Systemen ist sie regelwädrig groß. Solche Systeme können wie Katalysatoren wirken, wenn sie reversibel sind u. wenn ihr Potential zwischen dem der reagierenden Systeme liegt.

„Induzierte“ Rkk. lassen sich durch die Bldg. von Zwischenvalenzen, deren Rk.-Geschwindigkeit sehr groß ist, erklären. Der Verlauf von Redoxrkk. läßt sich demnach nicht ausschließlich auf Grund der Redoxpotentiale voraussagen; vielmehr spielen dabei auch die Rk.-Geschwindigkeiten u. die Katalysatoren eine Rolle. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 10. 339—43. Juli/Aug. 1943. École de Phys. et de Chim. ind., Labor. de Chim. analyt.) WESLY. 225

**J. H. Hildebrand**, *Eine Reaktionsgeschwindigkeit mit großem negativem Temperaturkoeffizienten*. Die Rk. zwischen Cl<sub>2</sub> u. J<sub>2</sub> unter Bldg. von JCl in CCl<sub>4</sub> wird durch Spuren W. stark beschleunigt. Die Geschwindigkeit dieser nassen Rk. hat einen negativen Temperaturkoeffizienten. Vf. führt dies auf die Bldg. eines Chlor-Hydrates zurück. (J. Amer. chem. Soc. 68. 915—16. Mai 1946. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Chem.) LACMANN. 225

**E. G. Prout und F. C. Tompkins**, *Die thermische Zersetzung von Kaliumpermanganat*. Ganze u. zermahlene Kristalle von KMnO<sub>4</sub> wurden auf 200—225° erhitzt u. die therm. Zers. untersucht. Vf. entwickelt unter der Annahme von Autokatalyse eine Beziehung zwischen Druck u. Zeit, die die Experimente wiedergeben kann. Die verschied. eingehenden Konstanten sind tabelliert, desgleichen die Aktivierungsenergien für Beschleunigungs- u. Zerfallskoeffizienten. (Trans. Faraday Soc. 40. 488—98. Nov. 1944.) WIEDEMANN. 225

**R. Audubert**, *Über den Mechanismus der Emission ultravioletter Strahlung durch anodische Polarisation*. Die Unters. der anod. UV-Lumineszenz verschied. Metalle zeigt, daß die Intensität des Stromes u. die Polarisationsspannung eine Exponentialfunktion der Emissionsintensität ist. Dieser Beziehung u. der ihr zugrunde liegenden Entladung  $\text{OH}' = \ominus + \text{OH}$  wird eine theoret. Deutung gegeben. Diese zeigt, daß die Emission unabhängig von der Art der Elektroden u. Elektrolyte ist u. ermöglicht eine Vorausbest. der Lage der Emissionsbanden. Die Rk.  $2\text{O} = \text{O}_2$  kann nur photogen sein; bei ihrem Ablauf werden 126 kcal. frei entsprechend einer Wellenlänge von 2256 Å. Da dieser Wert in der Nähe einer der beobachteten Banden (2200 Å) liegt, ist die Frage berechtigt, ob diese Rk. nicht ihre photogene Wrkg. der Rk.  $\text{OH} + \text{OH}^* = \text{H}_2\text{O}_2$  überlagert. Wenn dieser Einfl. wirklich vorliegt, kann er nicht bedeutend sein; sonst könnten die die Kinetik der verschied. Rkk. betreffenden Beziehungen nicht der erwähnten Exponentialfunktion Genüge leisten. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 40. 224—30. 1943.) WESLY. 226

**René Audubert**, *Über den Mechanismus der Emission ultravioletter Strahlung durch anodische Polarisation*. (Vgl. vorst. Ref.) Gewisse Metalle (Al, Ta, Mg, Si) weisen bei ihrer Verwendung als Anoden in verschied. Elektrolyten Polarisationseffekte auf, die von Lichtemission begleitet sind. Neben sichtbarem Licht treten 4 Banden im UV auf, deren Lage unabhängig ist vom Anodenpotential, Elektrodenmaterial u. der chem. Natur des Elektrolyten. Die Wellenlängen dieser Banden betragen: 1950 ± 25, 2190 ± 15, 2390 ± 16, 2530 ± 35 Å. Diese werden verschied. Rk.-Mechanismen zugeordnet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 216. 880—82. 7/28. 6. 1943.) M. SCHENK. 226

**P. Groh und M. A. Kirrmann**, *Spektrographische Untersuchung eines Beispiels von Chemilumineszenz*. (Vgl. C. 1944. I. 2.) Die Chemilumineszenz der Rk.  $2\text{KOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{KCl} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  wird mit Hilfe einer früher (Bull. Soc. chim. France, Mém. 5. [1938.] 12.) beschriebenen Vorr. untersucht. Die Vorr. ist so abgeändert worden, daß die Dauer des Vorganges erhöht wird u. das Licht in den Spalt eines Spektrographen fällt. Man erhält ein Spektr. mit 2 Banden, einem breiten von 610 bis 650 m $\mu$  u. einem schmalen, das einen Höchstwert bei 578 m $\mu$  aufweist. Das Spektr. ist unabhängig von der Alkali-(NaOH oder KOH) u. der Halogenart. Br<sub>2</sub> gibt ein schwächeres Spektr., enthält aber die gleichen Banden. Vf. deuten diese Tatsache in folgender Weise: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bildet durch Einw. auf Hypochlorit oder -bromit ein Mol. akt. O<sub>2</sub>, dessen Desaktivierung die Lichtemission nach sich zieht. Die Energiebilanz zeigt, daß 1 Mol. O<sub>2</sub>, wenigstens im Falle des Br<sub>2</sub>, nicht zur Erzeugung eines Lichtquantums ausreicht. Man muß annehmen, daß die Emission die Folge eines Stoßes zwischen 2 akt. Moll. ist. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 9. 609. Mai/Juni 1942.) WESLY. 226

**K. G. Zimmer**, *Mechanismus der Wirkung ionisierender Strahlen auf Lösungen*. 1. Mitt. In Bzl. gelöster weißer P wird durch Röntgenstrahlung (40 kV, 0,1 mm Al-Filter) in die rote Modifikation umgewandelt u. die Rk.-Geschwindigkeit in Abhängigkeit von Röntgendosis, Anfangskonz. u. Temp. bestimmt. Die relative Ausbeute an rotem P:  $N^*/N_0$  folgt der Beziehung  $N^*/N_0 = 1 - e^{-kD}$ . k ist unabhängig



von der Strahlungs-dosis, Ausgangskonz. an weißem P u. dem Lösungsm. (Bzl. oder PAe.), der Temp.-Koeff. der Rk. beträgt 1 zwischen 15 u. 35°. Es folgt daraus, daß keine Übertragung der vom Lösungsm. aufgenommenen Energie auf den reagierenden Stoff stattfindet. (Physik. Z. 45. 265—67. Jan. 1945. Berlin-Buch, K-W-Inst., Genet. Abt.)  
M. SCHENK. 226

**T. L. Rama Char**, *Untersuchungen über die photochemische Aktivität von Vanadin- und Weinsäure-Mischungen*. 2. Mitt. Photokatalyse durch kolloidale, durch Reduktion der Vanadin- und Weinsäure erhaltene Micellen: induzierte optische Aktivität durch zirkular polarisiertes Licht. (1. vgl. C. 1946. II. 1016.) Vf. untersucht den Einfl. von d- u. l-zirkular polarisiertem Licht auf die photokatalyt. Oxydation der Weinsäure (I) mittels Persulfat (II), wobei als photokatalyt. wirksames Agens zirkular dichroit. Micellen verwendet werden, die durch Red. von Vanadinsäure (III) u. d- u. l-I erhalten werden. Es ergeben sich dabei Differenzen für die Reaktionsgeschwindigkeiten im d- u. l-Licht (diese sind proportional der durch die red. Micelle absorbierten Lichtintensität u. der II-Konz.), wobei sie bei einer d-red. Micelle im d-Licht größer als im l-Licht sind u. umgekehrt, während sie bei Verwendung von dl- oder rac. red. Micellen für d- u. l-Licht gleich sind, u. zwar gleich dem Mittelwert zwischen den genannten Einzelwerten. Als Folge der verschied. Reaktionsgeschwindigkeit u. der verschied. Absorption für die d- u. l-Komponenten für die gleiche Art Licht (d- oder l-) kann erwartet werden, daß eine Mischung von II u. rac. oder dl-red. Micellen von I u. III bei Belichtung eine opt. Drehung entgegengesetzten Vorzeichens hervorruft, was durch Verss. bestätigt wird. Dabei besteht gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten u. berechneten Drehungswerten. Das Verhältnis zwischen der beobachteten Drehung u. der Abnahme der II-Konz. ist konstant u. beträgt etwa  $\frac{1}{3}$ . (J. Indian chem. Soc. 18. 563—72. Nov. 1941.)  
NIEMITZ. 226

**T. L. Rama Char**, *Untersuchungen über die photochemische Aktivität von Vanadin- und Weinsäure-Mischungen*. 3. Mitt. Induzierter zirkularer Dichroismus in Vanadinsäuresol. Photoreduktion des dichroitischen Sols durch Weinsäure in zirkular polarisiertem Licht. (2. vgl. vorst. Ref.) Das rot bis orange gefärbte Vanadinsäuresol (I) hat im Sichtbaren keinen Dichroismus, entwickelt ihn auch nicht nach 5stündigem Aufenthalt im Dunkeln. Frisch präpariertes I zeigt aber nach Belichtung mit zirkular polarisiertem sichtbarem Licht zirkularen Dichroismus. Bei Belichtung mit d-zirkular polarisiertem Licht wird negative Elliptizität entwickelt mit bes. hohem Wert bei 5200 Å u. 4916 Å, l-zirkular polarisiertes Licht ergibt positive Elliptizität mit hohem Wert bei 5460 Å. Eine Drehung der Polarisations-ebene wurde nicht gefunden. Bei Voranregung von I mit d-zirkularem Licht verläuft die Photored. durch Weinsäure in d-zirkularem Licht schneller als in l-zirkularem u. umgekehrt. Diese Resultate sind für d-, l-, dl- u. rac. Tartrat vom gleichen Typ. Die Geschwindigkeitsdifferenzen entsprechen dem angeregten Dichroismus der Salze. Angabe der Reduktionsgeschwindigkeit in unpolarisiertem Licht. (J. Indian chem. Soc. 18. 605—08. Dez. 1941.)  
LINDBERG. 226

**T. L. Rama Char**, *Untersuchungen über die photochemische Aktivität von Vanadin- und Weinsäure-Mischungen*. 4. Mitt. Photoreduktion von Vanadinsäure in zirkular polarisiertem Licht. Induzierter zirkularer Dichroismus. (3. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die früher angegebenen Versuchsanordnungen u. -methoden benutzt. Die Ergebnisse zeigen, daß im Sichtbaren die Reaktionsgeschwindigkeit in rechtszirkular polarisiertem Licht größer ist als in linkszirkular polarisiertem Licht. Das gilt für u. ohne Vorerregung in unpolarisiertem Licht u. für d-, l-, dl- u. rac. Weinsäure als Reduktionsmittel. Die mittlere Quantenausbeute ist ca. 0,4. Der nach Bestrahlung mit rechts- bzw. linkszirkular polarisiertem Licht in diesen Mischungen entwickelte Dichroismus wird als Elliptizität bei den Wellenlängen 5780, 5460 u. 4916 Å angegeben. Auch sie ist unabhängig von Vorerregung u. Reduktionsmittel u. hat negatives Vorzeichen. Bei der Photored. von Mischungen von NaVO<sub>3</sub> u. Weinsäure werden qualitativ gleiche Ergebnisse gefunden. Im UV aber ist die Reaktionsgeschwindigkeit im Gegensatz zum Sichtbaren für linkszirkular polarisiertes Licht größer. (J. Indian chem Soc. 21. 117—18. März 1944.)  
LINDBERG. 226

**Michael Erchak jr., I. Fankuchen und Roland Ward**, *Die Reaktion zwischen Ferrioxyd und Bariumcarbonat im festen Zustand. Identifizierung der Phasen durch Röntgenstrahlenbeugung*. BaCO<sub>3</sub> u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden in verschied. Gew.-Verhältnissen (10—90% BaCO<sub>3</sub>) vermischt, bei Temp. zwischen 500 u. 1000° bis zu der Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entw. erhitzt u. von den gebildeten Verbb. die DEBYE-SCHERRER-Dia-



gramme aufgenommen. Aus über 100 unter verschied. Bedingungen hergestellten Proben wurden folgende Gesetzmäßigkeiten erkannt: Aus Gemischen mit 50—90%  $\text{BaCO}_3$  entsteht eine Verb. mit Perowskit-ähnlicher Struktur der wahrscheinlichen Zus.  $\text{Ba}_8\text{Fe}_3\text{O}_{21}$ , bei der eine Zelleinheit ( $a = 8,05 \text{ \AA}$ ) 8 Perowskit-Einheiten enthält. Daneben wird in jedem Fall  $\text{BaO}$  gebildet, maximal bei einem  $\text{BaCO}_3$ -Geh. von 40—50% u. einer Temp. von 800°. Aus Gemischen mit 10—50%  $\text{BaCO}_3$  bildet sich über 550° eine Verb. der Zus.  $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ , maximal bei 40%  $\text{BaCO}_3$  u. 800°. Aus einem Gemisch mit 40—50%  $\text{BaCO}_3$  entsteht über 750° eine Verb. der Zus.  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Bei 750° u. 10—20%  $\text{BaCO}_3$ -Geh. entsteht eine wenig krist. instabile Phase. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2085—93. 17/10. 1946. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst., Chem. Labors.) LEHWALD. 227

**Michael Erchak jr. und Roland Ward**, *Katalytische Eigenschaften der bei der festen Phase-Reaktion entstehenden Produkte zwischen Bariumcarbonat und Ferrioxyd.* (Vgl. vorst. Ref.) Die l. c. hergestellten Gemische wurden auf ihre katalyt. Eig. untersucht, indem die Katalyse der Oxydation von CO zu  $\text{CO}_2$  bei verschied. Temp. [25—250°] in Abhängigkeit von der Zus. des Katalysatorgemisches u. seiner Herstellungstemp. ermittelt wurde. Das Katalysatorgemisch wurde zuvor bei 325° durch O aktiviert. Die mit einer Fehlerbreite von wenigen % reproduzierbaren Ergebnisse wurden in Temp.-Ausbeutediagrammen abgebildet. Zu der Ermittlung einer Beziehung zwischen der Zus. der Ausgangsverb. u. der Reaktionstemp., bei der die Katalysatorbldg. erfolgt, wurde ein Konturendiagramm mit der Zus. als Abszisse u. der Reaktionstemp. als Ordinate erstellt u. die bei den Katalysenverss. erhaltenen isokatalyt. Punkte durch Linien verbunden. Danach nimmt die katalyt. Wrkg. in der Reihenfolge  $70/850 > 70/700 > 90/700 > 50/750 > 35/850 > 10/700 > 30/400$  (1. Ziffer = Geh. an  $\text{BaCO}_3$  in % im Ausgangsgemisch, 2. Ziffer = Reaktionstemp. bei der Katalysatorbldg.) ab. Katalyt. Minimalwrkg. zeigen Katalysatoren mit den Kennziffern 30/650, 45/600 u. 70/500. Wird die katalyt. Wrkg. nur in Abhängigkeit von der Bildungstemp. des Katalysators betrachtet, so zeigt: 10%- $\text{BaCO}_3$ -Gemisch: bis 700° Zunahme der Katalysatoraktivität, dann Abnahme [parallel zum zunehmenden Geh. an  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  (I)]. 30%- $\text{BaCO}_3$ -Gemisch: Abnahme der Aktivität zwischen den 400 u. 600° [umgekehrt proportional zu der  $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  (III)-Bldg.], starke Zunahme zwischen den 700 u. 750° [anfängliche Bldg. von I]. 50%- $\text{BaCO}_3$ -Gemisch: Abnahme zwischen 400 u. 600°, Zunahme bis 750° u. dann langsame Abnahme proportional der Bldg. u. Zers. von  $\text{Ba}_8\text{Fe}_3\text{O}_{21}$  (II)]. 70%- $\text{BaCO}_3$ -Gemisch: starker Aktivitätsanstieg zwischen 500 u. 700°, geringe Abnahme bei 800°, Anstieg bis 850°, dann starke Abnahme bis 900° [parallel der II-Bldg. u. Zers.]. 90%- $\text{BaCO}_3$ -Gemisch: parallel zu der II-Bldg. Zunahme bis 700° u. dann Abnahme bis 800°. Allg. zeigen die Verss. also, daß die Maximalaktivität für I u. III am Beginn ihrer Bldg. bei niedriger Konz. u. geringem Kristallisationszustand erreicht wird u. mit steigender Konz. u. starker Kristallbldg. abnimmt. Demgegenüber nimmt bei Katalysatoren mit II die Aktivität mit steigender Konz. u. Kristallbldg. zu, was wahrscheinlich mit der verschied. Oxydationsstufe des Fe in II u. dem damit verbundenen mangelhaften Kristallgitter zusammenhängen dürfte. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2093—96. 17/10. 1946.) LEHWALD. 227

**André Boullé**, *Katalyse durch Kathodenzerstäubung.* Auf Grund der katalyt. Wirksamkeit, die einige Metalle während ihrer kathod. Zerstäubung in einer GEISSLERSCHEN Röhre aufweisen, wird eine Labor.-Vorr. entwickelt, die die Rk.  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$  auszuführen gestattet. Die Vorr. wird im einzelnen beschrieben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 10. 361—71. Juli/Aug. 1943.) WESLY. 227

## B. Anorganische Chemie.

**Yosio Osumi und Noriyoshi Morita**, *Der katalytische Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs.* 11. Mitt. *Die Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Natrium- und Kaliumhydroxyds.* (Auszug.) (10. vgl. C. 1941. I. 2351.) Auf Grund theoret. Übertragungen sollte die katalyt. Austauschkrk. des O-Atoms zwischen  $\text{O}_2$  u.  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf an der Oberfläche von KOH von ca. 300° ab merklich stattfinden. Vff. untersuchen diese Rk. an KOH u. NaOH unter Benutzung von an  $^{18}\text{O}$  angereicherterem schwerem Wasser. Es findet an NaOH von 360° ab u. an KOH von 290° ab eine lebhafte Austauschkrk. statt. Oberhalb 450° wird das Austauschgleichgewicht schnell erreicht. Für die Rk. an NaOH wurde eine Aktivierungsenergie von 47 kcal, für die an KOH eine solche von

21 kcal gemessen. Es ist möglich, daß die Rk. nach einem ähnlichen Mechanismus wie bei den Erdalkalihydroxyden abläuft; es wird angenommen, daß an der Oberfläche des Hydroxyds zunächst Wasserdampf adsorbiert u. dann eine Art Peroxyd gebildet wird; durch den Zerfall dieses Peroxyds wird dann die Austauschrk. herbeigeführt. (Bull. chem. Soc. Japan 17. 217—20. Mai 1942. [Orig.: deutsch] Osaka, Kaiserliche Univ., Wiss. Fak., Chem. Inst.) J. MATTNER. 239

**Yosio Osumi, Noriyoshi Morita und Toshizo Titani, Der katalytische Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs.** 12. Mitt. Die Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche des Natrium- und Kaliumcarbonats. (Auszug.) (11. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Austauschrk. der O-Atome zwischen gasförmigem  $O_2$  u.  $H_2O$ -Dampf an der Oberfläche einiger Salze des K u. des Na. An der Oberfläche von  $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$  u. Na-Phosphat findet auch bei ziemlich hohen Temp. keine Austauschrk. statt, wohl dagegen an der Oberfläche von  $Na_2CO_3$  u.  $K_2CO_3$  oberhalb ca.  $450^\circ$  bzw. ca.  $500^\circ$ . Die Geschwindigkeit dieser Austauschrk. nimmt mit steigender Temp. schnell zu. Die Aktivierungsenergie der Rk. wird bei  $Na_2CO_3$  zu 23 kcal u. bei  $K_2CO_3$  zu 27 kcal gefunden. Erklärt wird diese Rk. mit Hilfe der Annahme, daß unter der Wrkg. des Wasserdampfes aus dem Carbonat Hydroxyd gebildet wird u. daß letzteres durch katalyt. Wrkg. die Rk. herbeizuführen vermag. (Bull. chem. Soc. Japan 17. 189—96. April 1942. [Orig.: deutsch.] J. MATTNER. 239

**Noriyoshi Morita, Der katalytische Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs.** 13. Mitt. Die Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen Sauerstoff und Wasserdampf an der Oberfläche der verschiedenen Arten Eisenoxydkatalysatoren. (Auszug.) (12. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Austauschrk. der O-Atome zwischen gasförmigem  $O_2$  u. schwerem Wasserdampf an der Oberfläche von reinem  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ , reinem  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ , mit  $Bi_2O_3$  versetztem  $Fe_2O_3$  u. reinem  $Bi_2O_3$ . Die 3 Fe-Oxyde haben fast die gleiche katalyt. Wirksamkeit, die des reinen  $Bi_2O_3$  liegt dagegen niedriger. Die Wirksamkeit von frisch hergestelltem  $Fe_2O_3$  nimmt durch wiederholte Benutzung allmählich bis zu einem konstantem Wert ab. Die Wrkg. des mit  $Bi_2O_3$  versetzten  $Fe_2O_3$  bleibt konstant. Obwohl durch die etwa dreistündige Erhitzung auf  $500^\circ$  die Wrkg. aller untersuchten Fe-Oxyde nicht beeinflusst wird, fällt sie merklich, wenn das Oxyd vorher 22—24 Std. auf  $800^\circ$  erhitzt wird. (Bull. chem. Soc. Japan 18. 242—47. Juni 1943. [Orig.: dtsch.] Osaka, Kaiserl. Univ., Wiss. Fak., Chem. Inst.) J. MATTNER. 239

**Harendra Kumar Acharya, Eigenschaften aktivierter mit verschiedenen organischen Substanzen überzogener Zuckerkohle.** 3. Mitt. Katalytischer Zerfall von Wasserstoffperoxyd. (2. vgl. C. 1938. I. 282.) Aktive Zuckerkohle (I) (6 Std. bei  $800^\circ$  aktiviert) wird mit einem Überzug von Palmitinsäure oder  $\alpha$ -Naphthylamin (0,01 g je g I) versehen u. ihr Einfl. auf den  $H_2O_2$ -Zerfall untersucht. Beide Überzüge fördern den  $H_2O_2$ -Zerfall an I bei  $32^\circ$  in ungefähr gleichem Maße (Tabellen). Die Promotorwrkg. ist in verd. Lsgg. größer u. geht während der Rk. durch ein Maximum. Die  $p_H$ -Werte der beiden überzogenen I in Berührung mit Leitfähigkeitswasser sind verschieden, die Acidität ist also ohne Bedeutung. Der Zerfall hat unimol. Rk.-Geschwindigkeit (geradlinige Kurve  $\log c/t$ ). Die Geschwindigkeitskonstante nimmt mit der Zeit ab I mit u. ohne Überzug verhält sich ähnlich. Da der Zerfall mit der Menge I zunimmt, dürfte die Promotorwrkg. hauptsächlich durch Vergrößerung der akt. Oberfläche verursacht sein. (J. Indian chem. Soc. 18. 15—18. Jan. 1941. Calcutta, Univ. Coll. of Science and Technol., Phys. Chem. Labor.) V. DECHEND. 241

**Maurice Dodé, Über einen unter Freiwerden von Salpetersäure dissoziierenden Komplex des Schwefelsäure- und Salpetersäureanhydrids.** Das durch Mischen von  $SO_3$  mit  $HNO_3$  bei  $-10^\circ$ , Erwärmen auf  $80^\circ$ , langsames Abkühlen, Absaugen u. Streichen auf Tonteller erhaltene, krist.  $5SO_3 \cdot 2N_2O_5 \cdot 2H_2O$ , F. 80 bis ca.  $130^\circ$ , entwickelt schon kalt u. schneller beim Erhitzen  $HNO_3$ -Dampf u. geht bei  $120^\circ$  in  $4SO_3 \cdot N_2O_5 \cdot H_2O$  über. Die Rk. ist reversibel, aber träge. — Neben-Rkk. unter Entw. von  $SO_3$  u.  $O_2$  ohne Freiwerden von  $N_2O_4$ . (Mém. Serv. chim. État. 30. 28—29. 1943. Montpellier, Serv. chim., Labor. central.) BLUMRICH. 243

**J. Chédin, Über die molekulare Zusammensetzung von  $HNO_3$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$ -Mischungen. (Ergänzende Mitteilung.)** (Vgl. Mém. Serv. chim. État. 31. [1944.] 113.) Die vom Vf. in Mischungen von  $N_1$  Moll.  $(NO_2 \cdot OH)$ ,  $N_2$  Moll.  $(H_2SO_4 \cdot N_2O_5)$  u.  $N_3$  Moll.  $(H_2SO_4 \cdot \alpha H_2O)$  errechnete Konz. an  $NO_2OH$  beträgt  $C_N = N_1 : (N_1 + N_2 + N_3)$ . Dieser Wert gilt für alle untersuchten Konz., wobei der Quotient des Dampfdruckes der  $HNO_3$  in der Mischung u. in reinem Zustand bei gleicher Temp.  $a_N = p : p_0$  gleich  $C_N$  ist. Die von anderer Seite gegebene Formel  $(HSO_4^- NO_2^+)$  anstelle der oben



aufgeführten Formel ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ ) ändert die Beziehung  $C_N = a_N$  nicht. Es wird gezeigt, daß in wasserfreien Lsgg.  $\text{HNO}_3$  als schwächere Säure gegenüber  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Base wirkt. (Mém. Serv. chim. État. 32. 77—79. 1945.) WESLY. 243

**R. Leclerc und J. Chédin**, Über die Reaktionswärme der Umsetzung zwischen Wasser und konzentrierter Salpetersäure. (Vgl. vorst. Ref.) Aus den für zahlreiche Mischungen von W. u. konz.  $\text{HNO}_3$  gefundenen, im einzelnen aufgeführten Rk.-Wärmen wird gefolgert: Für stark konz.  $\text{HNO}_3$  gelten die Gleichgewichte:  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5 = \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^+$ ,  $n\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons n\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_3^-$ . Außerdem assoziieren  $\text{HNO}_3$ -Moll., u. der Hydratationskomplex  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dissoziiert in  $\text{NO}_3^-$  u.  $\text{H}_3\text{O}^+$ . (Mém. Serv. chim. État 32. 87—91. 1945.) WESLY. 243

**J. Chédin und S. Féneant**, Über die molekulare Zusammensetzung von Salpetersäure-Wasser-Mischungen und Salpetersäure-Essigsäure-Mischungen. Die Bildung von Komplexen und Ionisation. (Raman-Effekt). (Vgl. vorst. Ref.) Aus den RAMAN-Spektren von verschied. konz.  $\text{HNO}_3$ -Wassermischungen folgt: Reine  $\text{HNO}_3$  besteht aus stark assoziierten  $\text{NO}_2\text{OH}$ -Moll., wobei die OH-Gruppe des einen Mol. unter dem elektrostat. Einfl. des erhöhten Dipols der  $\text{NO}_2$ -Gruppe aus dem benachbarten Mol. steht. Die ersten einer 100%ig.  $\text{HNO}_3$  zugesetzten  $\frac{c}{100}$  W. bewirken keine Ionisation.

Das W. wird von der  $\text{NO}_2$ -Gruppe gebunden:  $\text{O} \begin{array}{c} \text{H} \leftarrow \text{O} \\ \text{H} \leftarrow \text{O} \end{array} \text{NOH}$ . Dieser Komplex ionisiert mit zunehmender Verdünnung:  $\text{O} \begin{array}{c} \text{H} \leftarrow \text{O} \\ \text{H} \leftarrow \text{O} \end{array} \text{NOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ . In  $\text{HNO}_3$ -Essigsäure(I)-Mischungen vereinigen sich die dimeren, von den  $\text{HNO}_3$ -Moll. abgetrennten I-Moll. mit diesen zu dem Komplex  $\text{H}_2\text{O} \begin{array}{c} \text{O} \cdots \text{HO} \cdot \text{NO}_3 \\ \text{OH} \end{array}$ .

Damit erklärt sich das Verschwinden der OH-Bande bei  $3400 \text{ cm}^{-1}$  aus dem Spektrum. (Mém. Serv. chim. État 32. 92—100. 1945.) WESLY. 243

**R. Vandoni und J. Chédin**, Bestimmung der relativen Stärke von verschiedenen organischen oder anorganischen Säuren durch Untersuchung ihrer Lösungen in Äthyläther und Messung der Partialdampfdrucke dieser letzteren Verbindung in diesen Lösungen. (Vgl. vorst. Ref.) Das Verf. beruht auf der Bldg. eines Komplexes aus einem Äther, der die Rolle einer schwachen Base spielt, u. verschied. Säuren ( $\text{HNO}_3$ , Mono-, Di- u. Trichloressigsäure); es gestattet, durch die Best. der Gleichgewichtskonstanten des Komplexes die Größenordnung der Säurestärke zu ermitteln, weil nach den bestehenden, neuzeitlichen Anschauungen eine Verb. um so saurer ist, je mehr sie dazu neigt, sich eines Elektronenpaares eines anderen Mol. zu bemächtigen. (Mém. Serv. chim. État 32. 101—07. 1945.) WESLY. 243

**L. F. Audrieth und T. T. Nickles**, Wiedergewinnung von Hydrazinrückständen als Hydrazindichlorid oder Hydrazinsulfat. Die Meth. beruht auf der Rk. von Benzaldehyd mit Hydrazin in alkal. Lsg. unter Bldg. von gelbem unlösl. Benzalazin (I),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}=\text{N}-\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ , das durch Wasserdampfdest. in Ggw. von Mineralsäuren zu entsprechenden Hydrazinsalzen hydrolysiert wird. — Rückstände, mit einem Geh. von 25 g Hydrazinsulfat, werden in 5 Liter W. gelöst u. mit  $\text{NaOH}$  alkal. gemacht. Die Lsg. wird mit 41 g Benzaldehyd geschüttelt. Die milchige Suspension wird über Nacht stehengelassen, danach das abgeschiedene I abgetrennt, mit W. gewaschen u. bei Raumtemp. getrocknet. F.  $93^\circ$  aus A., Ausbeute 39 g. — Zu einer Suspension von 104 g I in 400 cm<sup>3</sup> W. werden 80 cm<sup>3</sup> konz.  $\text{HCl}$  zugegeben u. mit Wasserdampf dest., bis kein Benzaldehyd mehr übergeht. Die Lsg. wird mit akt. Kohle entfärbt u. auf 60 cm<sup>3</sup> eingeengt. Zum Konzentrat werden 10 cm<sup>3</sup> konz.  $\text{HCl}$  zugegeben u. Hydrazindichlorid durch Eiskühlung auskristallisiert. Durch Zugabe von A. zur Mutterlauge wird weiteres Dichlorid gewonnen. Das Salz wird mit A. u. Ae. gewaschen. F.  $199^\circ$ , Ausbeute 49 g. — Zur Gewinnung von Hydrazinsulfat werden zu einer Suspension von 104 g rohem I in 400 cm<sup>3</sup> W. 60 cm<sup>3</sup> konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugegeben. Die Lsg. wird mit Wasserdampf dest. u. Hydrazinsulfat durch Eiskühlung ausgefällt. Ausbeute 60 g. (Inorg. Syntheses 1. 92—94. 1939.)

TROFIMOW. 243

**C. C. Shah**, Bemerkung über die Eigenschaften von Natriumhyponitrit. Prioritätsanspruch gegen OZA (J. Indian chem. Soc. 22. [1945.] 225) u. Kritik; bes. hält Vf. die Analyse des Trihydrats für unzureichend u. eine genaue volumetr. Hypo-nitrit-Best. für unmöglich, ferner präparative Einzelheiten. (J. Indian chem. Soc. 23. 109. März 1946. Baroda, The College.) v. DECHEND. 243



**A. N. Campbell**, *Die Systeme  $\text{LiNO}_3\text{—NH}_4\text{NO}_3$  und  $\text{LiNO}_3\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$* . Durch therm. Analyse des Systems  $\text{LiNO}_3\text{—NH}_4\text{NO}_3$  wurden frühere Messungen von PERMAN u. HARRISON (J. Amer. chem. Soc. 125. [1924.] 1709) bestätigt und erweitert. Ferner wurde das ternäre System  $\text{LiNO}_3\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$  untersucht: Es treten weder Verb. noch feste Lsgg. auf. Zwischen Zimmertemp. u. F. tritt aber eine kristallisierte Form des  $\text{LiNO}_3$  auf: Das von DONNAN u. BURT (J. Amer. chem. Soc. 83. [1903.] 335) beschriebene Hydrat  $\text{LiNO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  konnte nicht als feste Phase gefunden werden. Die durch die genannten Autoren angegebene Umwandlung  $\text{LiNO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{LiNO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  bei  $61,1^\circ$  konnte nicht bestätigt werden. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2680—84. Nov. 1942. Univ. of Manitoba, Dep. of Chem.)  
LAUB. 243

**James F. White, Maurice C. Taylor und George P. Vincent**, *Chemie der Chlorite*. Umfassender Überblick über Bldg. u. Darst., Eigg., analyt. Best., Rkk. u. Verwendung von Chloriten. 57 Literaturzitate. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 782 bis 792. Juli 1942.)  
GEHLEN-KELLER. 247

**Herbert C. Brown und Cornelius Groot**, *Eine bequeme Methode zur Herstellung von Deuteriumchlorid*. Deuteriumchlorid kann in fast quantitativer Ausbeute durch die Einw. von überschüssigen Benzoylchlorid auf  $\text{D}_2\text{O}$  dargestellt werden. Die Rk. verläuft nach den beiden Gleichungen:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} + \text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOD} + \text{DCl}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOD} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{O} + \text{DCl}$ . Man erhält dabei analytisch reines DCl. Eine App. zur Durchführung des Verf. wird beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2223—24. Sept. 1942. Chicago, Ill., Univ., George Herbert Jones Labor.)  
WALTER SIMON. 247

**Marcel Pourbaix**, *Die Gleichgewichte des „Schwefel“-Systems*. Aus der Literatur entnommene Daten werden für Gleichungen ausgewertet, deren Zusammenstellung in einem Koordinatennetz mit  $\log(p_{\text{S}_2}/\text{atm})$ , d. i.  $\log$  des Zahlenwertes des Partialdruckes zweiatomigen dampfförmigen Schwefels in atm, und  $1/T$  (reziproker Wert der absoluten Temp.) eine Übersicht über die Gleichgewichte zwischen den verschied. kondensierten und gasförmigen S-Modifikationen ermöglicht. Die Gleichgewichtskonstanten des Übermolekülzerfalls  $\text{S}_8 = 4 \text{S}_2$  und  $3 \text{S}_8 = 4 \text{S}_6$  lassen sich als lineare Funktionen  $\log [(p_{\text{S}_6})^4/(p_{\text{S}_8})^3 \text{ atm}] = -5990^\circ/T + 9,24$  und  $\log [(p_{\text{S}_2})^4/(p_{\text{S}_8})^3 \text{ atm}] = -21600^\circ/T + 24,63$  ausdrücken, ferner diejenigen der Dissoziation in Atome als  $\log [(p_{\text{S}_1})^2/(p_{\text{S}_2}) \text{ atm}] = -22900^\circ/T + 6,22$ . [Im Original ist in Gl. (3) Zähler und Nenner unter dem  $\log$  durch Druckfehler vertauscht, wie aus Gl. (j), Fig. 1 und Gl. (4) hervorgeht, der Ref.]. Hieraus leiten sich für  $\log(p_{\text{S}_2}/\text{atm})$  als Funktion von  $1/T$  mit Vielfachen oder Bruchteilen von  $\log(p_{\text{S}_1}/\text{atm})$ ,  $\log(p_{\text{S}_6}/\text{atm})$ ,  $\log(p_{\text{S}_8}/\text{atm})$  als Parameter Geraden-Scharen des Typs  $\log(p_{\text{S}_2}/\text{atm}) = \pm A_x/T + B_x + \alpha_x \log(p_{\text{S}_x}/\text{atm})$  ab. Mit deren Hilfe lassen sich aus Partialdampfdrücken von  $\text{S}_8$  sowie der Schmelz- bzw. Umwandlungswärme von monoklinem bzw. rhombischem S die Partialdampfdrücke von  $\text{S}_2$  über den kondensierten S-Phasen in Gleichungen des Typs  $\log(p_{\text{S}_2}/\text{atm}) = -A_x/T + B_x$  schreiben. Die Gleichgewichte zwischen je zwei gasförmigen S-Modifikationen lassen sich in die Gleichungen  $\log(p_{\text{S}_2}/\text{atm}) = -22900^\circ/T + 6,22 + 2 \log(p_{\text{S}_2}/p_{\text{S}_1})$ ,  $\log(p_{\text{S}_2}/\text{atm}) = -7276^\circ/\text{atm} + 8,08 + 0,5 \log(p_{\text{S}_6}/p_{\text{S}_2})$ ,  $\log(p_{\text{S}_2}/\text{atm}) = -7077^\circ/T + 8,47 + \log(p_{\text{S}_6}/p_{\text{S}_8})$  fassen, um in dem Diagramm als Scharen von Geraden mit den Parametern des Typs  $\alpha_x \log(p_{\text{S}_2}/p_{\text{S}_x})$  Aufnahme zu finden. In 2 anderen Diagrammen werden 1. die Logarithmen der Zahlenwerte in atm der Partialdampfdrücke von  $\text{S}_1$ ,  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_8$ , die auf  $p_{\text{S}_2}$  zurückgeführt wurden, sowie von  $p_{\text{S}_2}$  und des totalen Schwefeldampfdruckes im Gleichgewicht mit fl. S und 2. der Polymerisationsgrad  $(p_{\text{S}_1} + 2p_{\text{S}_2} + 6p_{\text{S}_6} + 8p_{\text{S}_8})/(p_{\text{S}_1} + p_{\text{S}_2} + p_{\text{S}_6} + p_{\text{S}_8})$  als Funktion von  $1/T$  dargestellt. Dieser nimmt mit zunehmender Temp. ab, in Ggw. fl. S von 7,47 bei  $180^\circ$  auf 4,21 bei  $1041^\circ$ , wo der krit. Punkt zu vermuten ist. Dissoziation in einatomiges Gas ist erst oberhalb  $2000^\circ$  merklich, bei um so niedriger Temp., je geringer der Gesamtdruck (Bull. Soc. chim. Belgique 53. 145—57. Okt. 1944. Brüssel, Univ. libre.)  
V. EICHBORN. 253

**O. A. Uyehara und K. M. Watson**, *Oxydation von Schwefeldioxyd*. Unter der Annahme, daß die Oberflächenrk. zwischen adsorbiertem  $\text{SO}_2$  u. atomarem O geschwindigkeitsbestimmend ist, wird eine reaktionskinet. Formel abgeleitet, deren Ergebnisse noch etwas geringere Abweichungen von experimentellen Daten zeigen als eine von LEWIS u. RIES vorgeschlagene empir. Gleichung. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 541—45. Mai 1943. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin.)  
ECKHARD. 253

**H. B. Dunncliff**, *Die Oxydation von Schwefelwasserstoff durch Chromate in wäßriger Lösung oder Suspension*. Bericht über die aus den Arbeiten des Vf. ge-

zogenen Schlußfolgerungen. Über die verschied. Oxydationsprodd. des  $H_2S$  wird an Hand von Formelbildern berichtet. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 7. 43—46. 1944.)

DIETL. 253

**Barun Chandra Haldar**, *Untersuchungen über basische Sulfate zweiwertiger Metalle (Cd, Cu, Zn)*. 1. Mitt. *Cadmium*. Die Bldg. bas. Cd-Sulfate wird durch thermometr. Titration von  $CdSO_4$ -Lsg. mit NaOH u. umgekehrt untersucht. Aus den erhaltenen Kurven Temp.-Differenz/Mol. des Titers ist ersichtlich, daß aus  $CdSO_4$ -Lsgg. von 0,025 bis 0,4954 mol. durch Alkali  $CdSO_4 \cdot 3CdO$  (I) gefällt wird; aus den stärker konz.  $CdSO_4$ -Lsgg. (0,1999 mol. u. höher) entsteht aber zuerst  $CdSO_4 \cdot CdO$  u. hieraus mit überschüss. NaOH I. Eine Aussage über die Zahl der  $H_2O$ -Moll. in  $CdSO_4 \cdot CdO$  kann nicht gemacht werden. Für die Existenz der in der Literatur erwähnten Verb.  $CdSO_4 \cdot 2CdO \cdot H_2O$  sind nach vorliegenden Messungen keine Anzeichen vorhanden. Auch bei großem NaOH-Überschuß wird bei Zusatz von Alkali zu  $CdSO_4$  kein  $Cd(OH)_2$  gefällt; dagegen entsteht bei Zugabe von  $CdSO_4$ -Lsg. zu NaOH zuerst  $Cd(OH)_2$ , das mit mehr  $CdSO_4$  in I übergeht. (J. Indian chem. Soc. 23. 147—52. April 1946. Calcutta, Univ. College of Sci., Inorg. Chem. Labor.)

V. DECHEND. 253

**Barun Chandra Haldar**, *Untersuchungen über basische Sulfate zweiwertiger Metalle (Cd, Cu, Zn)*. 2. Mitt. *Kupfer*. (1. vgl. vorst. Ref.) Aus den Kurven der thermometr. Titration geht hervor, daß bei Zusatz von Alkali zu 0,04—0,1 mol.  $CuSO_4$ -Lsgg.  $CuSO_4 \cdot 3CuO$  entsteht; nur in der höher konz. Lsg. (0,1 mol.) wird zuerst — analog wie bei  $Cd$ — $CuSO_4 \cdot CuO$  gebildet, das mit mehr Alkali in  $CuSO_4 \cdot 3CuO$  übergeht. Ein der Bldg. von  $Cu(OH)_2$  entsprechender Kurvenknick wird nicht beobachtet. Bei Zugabe der  $CuSO_4$ -Lsg. (0,2 bzw. 0,25 mol.) zur NaOH (0,1 bzw. 0,125 mol.) entsteht zuerst  $NaCu(OH)_3$  u. mit mehr  $CuSO_4$  das  $Cu(OH)_2$ ; ein Übergang des letzteren in  $CuSO_4 \cdot 3CuO$  wird nicht beobachtet. (J. Indian chem. Soc. 23. 153—56. April 1946.)

V. DECHEND. 253

**Barun Chandra Haldar**, *Basische Sulfate zweiwertiger Metalle (Cd, Cu, Zn)*. 3. Mitt. *Zink*. (2. vgl. vorst. Ref.) Nach den thermometr. Titrationkurven entsteht in  $ZnSO_4$ -Lsgg. (0,05—0,265 mol.) bei Alkalizusatz  $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$  (I). In den stärker konz. Lsgg. (0,2 u. 0,265 mol.) ist zuerst  $ZnSO_4 \cdot Zn(OH)_2$  nachzuweisen, dessen Existenz nach Unterss. in der Literatur nicht sicher erschien; es geht mit weiterem Alkali in I über, dieses wiederum mit mehr Alkali sehr langsam in  $Zn(OH)_2$  (entsprechender Knick nicht auf allen Kurven zu beobachten). I entsteht auch — außer  $Na_2[Zn(OH)_4]$  u.  $Zn(OH)_2$  — bei Zugabe von  $ZnSO_4$  zu Alkali. Zn verhält sich also analog Cd u. Cu. (J. Indian chem. Soc. 23. 183—88. Mai 1946.)

V. DECHEND. 253

**Raluca Ripan und Gheorghe Ciuhandu**, *Untersuchung über die Konstitution der Metallseleniate von Piperazin*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1944. II. 1042.) Die l. c. erhaltenen Komplexe der allgemeinen Form  $[Me(H_2O)_6](SeO_4H)_2 \cdot pz$ . (I) ( $pz$  = Piperazin), lassen sich ohne Änderung der Komplexzus. in solche der allgem. Form  $[Me(en)_3](SeO_4H)_2 \cdot pz$ . umwandeln ( $en$  = Äthylendiamin). Folgende beständige Komplexe wurden durch kurze Einw. von Äthylendiamin auf I u. Zufügen von verd. A. erhalten:  $[Cu(en)_3](SeO_4H)_2 \cdot pz$ . (violett Pulver);  $[Cd(en)_3](SeO_4H)_2 \cdot pz$ . (Pulver);  $[Mn(en)_3](SeO_4H)_2 \cdot pz$ . (an der Luft sich braun oxydierendes Pulver);  $[Ni(en)_3](SeO_4H)_2 \cdot pz$ . (violett Pulver);  $[Co(en)_3](SeO_4H)_2 \cdot pz$ . (orangefarbenes Pulver, wird an der Luft braun);  $[Zn(en)_3](SeO_4H)_2 \cdot pz$ . weißes Pulver. (Bull. Sect. sci. Acad. roum. 27. 192—95. 1944. Sep. Cluj-Timisoara, Univ., Labor de Chim. organ.)

LEHWALD. 254

**Ch. Eichner und M. Prette**, *Eine kinetische Untersuchung des Systems Kohlenoxyd—Kohlenoxyd—fester Brennstoff*. Verss. über die Gleichgewichte von Holzkohle, akt. Kohle u. Koks, CO u. CO<sub>2</sub> (chem. u. interferometr. Messungen des Rk.-Gemisches  $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$ ) bei Temp. zwischen 727 u. 927° zeigen eine anfangs geringe u. mit der Zeit langsam zu einem Höchstwert steigende Reaktionsfähigkeit u. eine durch das Rk.-Prod. hervorgerufene Hemmung der Reaktion. Die Red. von CO<sub>2</sub> wird durch CO gehemmt, ebenso wie (in geringem Umfang) die umgekehrte Rk. durch CO<sub>2</sub>. (Mém. Serv. chim. État 32. 240—52. 1945. Lyon, Fac. Sci., Labor. de Chim. Ind.)

WESLY. 260

**R. Dolique und J. Galindo**, *Über die Oxydation von Kohlenoxyd mittels gemischter Katalysatoren vom Typ „Hopkalit“*. Unter einer Reihe von Hopkaliten sind diejenigen mit CuO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. hohen Gehh. an MnO<sub>2</sub> die besten Katalysatoren für die Rk.  $2CO + O_2 = 2CO_2$ . Die katalyt. Geschwindigkeit ist als Funktion der Zus. der



Katalysatormischungen in einem ROOZEBOOM-Diagramm dargestellt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 10. 64—72. Jan./Febr. 1943. Montpellier, Fac. de Pharm., Labor. de Chim. minérale.) WESLY. 260

**Vittorio Cirilli**, Beitrag zur Kenntnis der wasserhaltigen Silicate und Aluminate des Calciums. Durch kalorimetr. Messungen, Röntgenaufnahmen u. Unterss. über das Gleichgewicht in Lsgg. wurden die Prodd. geprüft, die sich bei der Einw. von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  auf Silicagel oder bei der Hydrolyse von  $\text{Ca}_3\text{SiO}_4$  bilden. Die Existenz der Silicate  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq.}$ ,  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{aq.}$  wurde sichergestellt, die von  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq.}$  u.  $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{aq.}$  ausgeschlossen. Weiterhin wurde die Lösungswärme der Calciumaluminate mit einem Verhältnis  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  von 2, 3 u. 4 u. der entsprechenden Hydrate bestimmt. Die völlige Entwässerung führt zum Zerfall in  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  u.  $\text{CaO}$ . (Rend. Accad. Sci. fisiche mat., Napoli [4] 10 (79). 137—59. 1940.)

WIEDEMANN. 261

**T. W. DeWitt** und **Sol Skolnik**, Die Umwandlung von flüssigem weißem Phosphor in roten Phosphor. 1. Mitt. Reaktionsgeschwindigkeiten. Auf Grund experimenteller Unterss. werden die Geschwindigkeiten der therm. Umwandlung von weißem in rotem P unter verschied. Versuchsbedingungen ermittelt. Dabei stellt sich heraus, daß im Temperaturbereich von 250—350° eine Rk. 1. Ordnung mit einer Aktivierungsenergie 37800 cal/Mol. vorliegt. Der Beginn des Prozesses wird durch Zugabe von kleinen Mengen  $\text{J}_2$  bzw. S merklich beschleunigt. Jedoch verschwindet bei fortschreitender Umwandlung die Wrkg. der genannten Reaktionsbeschleuniger u. der weitere Verlauf der Rk. vollzieht sich so wie bei Abwesenheit von  $\text{J}_2$  bzw. S. Der Umwandlungsmechanismus wird durch abgeleitete Gesetzmäßigkeiten beschrieben. Im Anfangsstadium der Umwandlung enthält das Reaktionsgemisch einzelne rote P-Teilchen gelöst in weißem P. Bei einem etwa 50%ig. Umsatz werden die Teilchen zahlreicher u. so groß, daß eine halbl. M. entsteht. Die weitere Umwandlung liefert ein festes Produkt. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2305—09. Nov. 1946. Tennessee Valley Authority, Chem. Res. Div., Dep. of Chem. Eng.)

PITTACK. 264

**Sol Skolnik**, **Grady Tarbutton** und **W. E. Bergman**, Die Umwandlung von flüssigem weißem Phosphor in roten Phosphor. 2. Mitt. Teilchengröße und Oberflächengröße von rotem Phosphor als Funktionen der prozentualen Umwandlung. (1. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Verteilung der Teilchengrößen u. die spezif. Oberfläche von rotem P in Abhängigkeit vom Grad der Umwandlung des weißen in roten P. Die Unterss. erstrecken sich auf ein Gebiet, in dem 6—60% roter P bei der Teilumwandlung am Kp. des fl. weißen P entstanden sind. Die mit Hilfe der Sedimentationsmeth. bestimmten Teilchengrößen liegen zwischen 1 u. 150  $\mu$ . Der Durchmesser der Teilchen nimmt mit steigender Umwandlung zu u. beträgt bei 6%ig. Umsatz 26,5, bei 60%ig. Umsatz ungefähr 60  $\mu$ . Die spezif. Oberfläche wird nach der Gasadsorptionsmeth. mit Propan bei —78,6° gemessen u. stellt eine lineare Funktion der reziproken prozentualen Umwandlung dar. Die Verwendung der Ergebnisse aus den Adsorptionsverss. zur Berechnung der Teilchengröße liefert deutlich kleinere Werte als die aus der Sedimentationsmeth. erhaltenen. Sowohl diese Beobachtung als auch das Auftreten von gut ausgebildeten Hystereseschleifen im Bereich hoher relativer Drucke bei der Darst. der Meßergebnisse werden als Bestätigung für die Hypothese angesehen, daß die Teilchen des roten P porös sind. Vff. entwickeln eine Vorstellung für den Umwandlungsprozeß, nach der sich zunächst Keime von rotem P bilden, die später durch Zusammenballung poröse Aggregate ergeben. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2310—14. Nov. 1946.)

PITTACK. 264

**André Boullé**, Beitrag zur Untersuchung der Natrium-, Kalium- und Calciummetaphosphate. Zur Kennzeichnung der verschied. krist. Arten der Metaphosphate u. ihrer Beständigkeitsgebiete werden die Kurven ihrer therm. Differentialanalyse u. ihre Röntgenspektren aufgenommen. *Na-Metaphosphate*: Bei der Entwässerung von  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  unter 300° entsteht wasserfreies Metaphosphat A', das aus lösl. Trimetaphosphat A u. einer Mischung der unlösl. Metaphosphate B u. D besteht. Die Zus. von A' schwankt je nach der angewandten Temp. u. der Atmosphäre zwischen reinem B u. einer Mischung von 78% A u. 22% B u. D. Die Entwässerung bei 300° in einem Wasserdampfstrom führt nur zu reinem Metaphosphat B. MADRELLSches Salz ist eine Mischung der Arten B u. D in veränderlichen Mengen. A bleibt bis zu seinem F. unverändert; aus seinen Lsgg. kann es nur gefällt werden, wenn diese neutral u. stärker als 0,1 n sind. Man erhält dabei krist. *Trimetaphosphate*. Für die Fällung von Lsgg. des Tetrameta- u. des glasigen Metaphosphats (GRAHAMschen Salzes) gelten die gleichen Bedingungen. Erstere bleiben bei niedrigen



Temp. lange unverändert; von 400° an verwandelt sich Tetrametaphosphat in unlösl. B. Bei höheren Temp. kann sein Bestehen nicht nachgewiesen werden. Legg. des GRAHAM'Schen Salzes sind beständig; durch Verdampfen im Vakuum entstehen glasige Lamellen mit den gleichen Eigg. wie die Ausgangsverbindung. Bei 285° liegt der Umwandlungspunkt; bei 295° beginnt die Erweichung, die mit der unteren Kristallisationsgrenze zusammenfällt. Von 300° an beginnt die Kristallisation in Form von A. — *K-Metaphosphate*: Sie entstehen durch Entwässerung von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  oder  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , in trockener Atmosphäre oder im Vakuum u. bei niedriger Temperatur. Unter diesen Voraussetzungen entsprechen die Gewichtsverluste dem Geh. an unlösl. Metaphosphat oder I. KURROLSchem Salz. Die Umwandlungen dieses Salzes veranschaulicht das nachst. Schema:  $\text{KH}_2\text{PO}_4 \xrightarrow{216^\circ} \text{KURROL I} \xrightarrow{460^\circ} \text{KURROL II} \xrightarrow{150^\circ} \text{KURROL III} \xrightarrow{810^\circ}$  fl. meta-Salz. Trimeta- u. Tetrametaphosphat sind beim Erwärmen unbeständig; sie gehen bei verschied. Temp. in das unlösl. KURROL I-Salz über. Trimetaphosphat geht nicht in Tetrametaphosphat über; ersteres wird bei 340°, letzteres bei 240° unlöslich. Amorphes, gefälltes Metaphosphat entsteht durch Einw. einer eiskalten KCl-Lsg. auf amorphes  $\text{AgPO}_3$ ; das hygroskop. Salz wird bei 210° entwässert. Nach 5std. Verweilen bei dieser Temp. krist. es; sein Spektr. entspricht dem des unlösl. KURROLSchen Salzes. — *Ca-Metaphosphate*: Durch Calcinieren von  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  bei 350° erhält man reines, in W. unlösl. u. in Säuren sehr schwer lösl.  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ , Art A. Durch Erhitzen dieser Verb. auf 600° erfolgt eine irreversible Umwandlung in das unlösl. Salz B; F. 990—1005 ± 2°. Beim raschen Abkühlen der Schmelze entsteht eine vollständig unlösl. glasige Verb., deren Umwandlungspunkt beim Wiedererwärmen durch eine Richtungsänderung der Erweichungskurve bei 520° gekennzeichnet ist. Bei 540° beginnt die Kristallisation, die bei 760° ihre höchste Geschwindigkeit erreicht. Reines, in Prismen krist.  $\text{Ca}_3[(\text{PO}_3)_2]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Umsetzung des entsprechenden Ag-Salzes mit  $\text{CaCl}_2$ . Bei 110° verliert das Salz etwa  $\frac{2}{3}$  des W., wobei das Kristallgitter fast völlig zerstört wird; das wasserfreie Salz ist amorph. Über 550° geht dieses in die krist., unlösl. Form B über, die allein bei hohen Temp. beständig ist. (Ann. Chimie [11] 17. 213—67. 4 Tafeln. Juni/Juli/Aug. 1942. École Nat. Sup. des Mines, Labor.)

WESLY. 264

**Pierre Bonneman-Bémia, Beitrag zur Untersuchung der kondensierten Phosphorsäuren.** Die Unters. erstreckt sich auf die Salze der Phosphorsäuren vom Typ  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{HPO}_3$ . Unter den Alkalisalzen dieser Polyphosphate entspricht nur  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  einer wohldefinierten Verb., die durch Erhitzen einer Mischung von  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  oder  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  auf 700° entsteht. Aus der wss. Lsg. der abgekühlten, gepulverten Schmelze kristallisiert bei raschem Eindampfen  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , bei langsamem Verdunsten  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Das *Triphosphat* (I) ist gekennzeichnet durch sein Röntgenspektr., sein kryoskop. Verh. in  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  u. den RAMAN-Effekt seiner wss. Lösungen. Andere Salze mit verwickelteren Formeln sind in Wirklichkeit Mischungen von Pyro-, Meta- u. Triphosphat. Mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bildet das Triphosphat mindestens 1 Additionsverb.  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Durch doppelte Umsetzung mit Metallsalzen bildet Triphosphat Salze, in denen die Na-Atome ganz oder teilweise durch ein anderes Metall ersetzt sind; z. B.:  $\text{Na}_3\text{ZnP}_3\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_3\text{Pb}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pb}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ;  $\text{Na}_3\text{CdP}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaCd}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaCa}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaSr}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Sr}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ;  $\text{Na}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mn}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ;  $\text{NaBe}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{Be}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ . Aus einer Schmelze von  $\text{KPO}_3$  u.  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  gewinnt man die dem Na-Salz entsprechende Verb.  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  u. aus dieser durch doppelte Umsetzung mit anderen Metallsalzen Salze, in denen Na ganz oder teilweise durch ein anderes Metall ersetzt ist. Da  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  löslicher als  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  ist, enthalten die genannten Metallsalze eine größere Menge Schwermetall. Eine Mischung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  u.  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  geht bei 300° in die Verb. Pyrometaphosphat u. I über. I entsteht auch durch therm. Zers. von  $\text{NaR}_2\text{PO}_4$  (R = Alkyl); je nachdem, ob die Zers. unter Druck oder im Vakuum u. die Erhitzung rasch oder langsam erfolgt, entsteht auch mehr oder weniger Pyrophosphat. Wasserhaltiges I zers. sich bei rund 120° unter gleichzeitigem Verlust des Kristallwassers u. Bldg. von Pyrophosphat u. einem dimeren Metaphosphat, das durch längere Erwärmung auf 160° wieder in wasserfreies I übergeht. Unter den polymeren Metaphosphaten sind 3 trimere, im einzelnen beschriebene Modifikationen sowie ein Tetrametaphosphat nachweisbar. Letzteres geht bei 280° (an anderer Stelle heißt es 350°) in die trimere Form über. Die dimere Form erhält man durch Zers. des wasserhaltigen I oder mäßige Erwärmung der Monoalkylphosphate; sie ist reaktionsfähiger als die trimere Form u. neigt zur Wasseraufnahme u. zum Übergang in saures Pyrophosphat. Die Be.

zeichnung KURROLSche Salze kommt nur den K-Metaphosphaten zu; auf Grund kryoskop. Messungen sind sie oktoher.  $(\text{NaPO}_3)_8$  bildet mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  die krist. u. ziemlich beständige Verb.  $(\text{NaPO}_3)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ . (Ann. Chimie [11] 16. 395—477. Nov./Dez. 1941.) WESLY. 264

M.-J. Dallemagne und J. Mélon, *Die Kristalle, die sich im Verlauf der Neutralisation von Phosphorsäure mit Kalk bilden*. Es wird nach den von JOLIBOIS vorgeschlagenen Versuchsbedingungen gearbeitet u. festgestellt, daß eine Verb. der Zus.:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CaHPO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  nicht entstand. Bei der Rk. von Phosphorsäure mit Kalk bildet sich vielmehr Brushit, dessen Kristalle photograph. wiedergegeben u. opt. vermessen wurden, oder ein Mischkristall zwischen Brushit u. Tricalciumphosphat. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 14. 447—50. Okt. 1945. Liège, Univ., Inst. Min. et Cryst.) ZEDLITZ. 264

J. S. Brosheer und J. F. Anderson jr., *Das System Ammoniak-Phosphorsäure-Wasser bei 75°*. Vff. bestimmen Gleichgewichtskonz. im System  $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{W}$ . bei 75° mit einzelnen Messungen bei 60°. In gesätt. Lsgg. von  $\text{NH}_3$  mit wenig  $\text{H}_3\text{PO}_4$  tritt eine bisher nicht beschriebene Verb. mit der Zus.  $(\text{NH}_4)_7\text{H}_2(\text{PO}_4)_3$  (I) auf. Die Gleichgewichtskonz. (75°) von  $\text{NH}_3$  u.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  für die einzelnen Bodenkörper liegen bei  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ : 7,08  $\text{NH}_3$  85,49%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bis 14,89  $\text{NH}_3$ , 59,23  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (A);  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (II): A bis 13,55  $\text{NH}_3$ , 38,46  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (B); I: B bis 23,73  $\text{NH}_3$ , 1,09  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Die Konz. der untersuchten Lsgg. bei 60° liegen zwischen 12,74  $\text{NH}_3$ , 41,24  $\text{H}_3\text{PO}_4$  u. 11,04  $\text{NH}_3$ , 25,98  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Als Bodenkörper treten I u. II auf. Die Konz. der gesätt. Lsg. am Übergangspunkt I  $\rightarrow$  II beträgt etwa 12,63  $\text{NH}_3$ , 35,65  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . (J. Amer. chem. Soc. 68. 902—04. Mai 1946. Wilson Dam, Alabama.) LACMANN. 264

Arthur Linz, *Herstellung von Phosphormolybdän säure aus Phosphorsäure und reiner Molybdän säure*. Nach folgendem Verf. kann Phosphormolybdän säure (I) u. analog andere Heteropolysäuren des Mo bzw. des W hergestellt werden: 144 g reines  $\text{MoO}_3$  + 9,61 g 85%ig.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  werden mit W. auf 1,5 Liter aufgefüllt u. 3 Std. gekocht. Farbumschlag von weiß nach gelb. Anschließend filtrieren, Filtrat auf 100 ml eindampfen (ca. 3 Std. Kp. dann 106°). In der Kälte krist. dann ca. 130 g reine I aus. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 459. Juli 1943. New York, Climax Molybdän Co.) MOSLÉ. 264

René Faivre, *Beitrag zur Untersuchung der aktiven Oxyde und der Frage der Metalloxydule*. Zum Nachw. der jeweils anwesenden Phasen werden die Kristallparameter durch Beugung der Röntgenstrahlen bestimmt. Die „akt.“ Oxyde des Cd u. des Zn sind feste Lsgg. geringen Geh. von Cd in CdO u. von Zn in ZnO. Diese festen Lsgg. bilden sich als Folge einer sehr geringen Dissoziation des Oxydes, wenn man es über 300° im Vakuum oder in einer schwach oxydierenden Atmosphäre erhitzt. Sie besitzen eine mit zunehmendem Metallgeh. dunkler werdende Färbung. Diese unter 800° prakt. undissoziierbaren festen Lsgg. gewährleisten eine Beständigkeit, die die der dissoziierbaren Oxyde übertrifft. Man muß das katalyt. Vermögen dieser festen Lsgg. mit ihrer außerordentlichen Elektronenleitfähigkeit in Beziehung bringen u. das „akt.“ ZnO u. CdO als Mittelzustand zwischen dem n., aus Ionen zusammengesetzten Oxyd u. dem Metall betrachten. —  $\text{Ag}_2\text{O}$  kann kleine Ag-Mengen lösen. Aus diesem Grunde weicht seine Dissoziation bei Temp. unter 100° von den Gesetzen des Gleichgewichtes gewöhnlicher, monovarianter Systeme ab. Oberhalb 100° hört die Dissoziation prakt. auf, weil sich eine feste Lsg. von Ag in  $\text{Ag}_2\text{O}$  bildet, die bei 100° prakt. nicht dissoziiert. Die Dissoziation des  $\text{Ag}_2\text{O}$  wird entsprechend der des CdO u. ZnO durch die Bldg. einer festen Lsg. von Ag in  $\text{Ag}_2\text{O}$ , die beständiger als das Oxyd ist, erheblich gehemmt. Bei Temp. über 200° beobachtet man die Dissoziation der festen Grenz-Ag-Lsg. in  $\text{Ag}_2\text{O}$ ; die Lsg. enthält rund 4% Ag. Im Verlaufe der Dissoziation entsteht kein zwischenstufiges Oxydul. — Durch langsame Oxydation des Mg in feuchter Umgebung entsteht schwarzes  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , Brucit. Auf Grund der Thermodifferentialanalyse enthält die Verb. einen Überschuß von 6 Atom-% Mg in bezug auf die stöchiometr. Zusammensetzung. Wahrscheinlich sind diese mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  nicht reagierenden Atome im Brucitgitter eingelagert. Da der c-Parameter des Brucits, der sich infolge Bldg. fester Lsgg. beträchtlich ändern kann, nicht hinreichend genau gemessen worden ist, u. die bei mäßiger Oxydation des überschüssigen Mg ermittelten Veränderungen des a-Parameters kaum größer als die Versuchsfehler sind, ist die Möglichkeit einer Hypothese über Verteilung der überschüssigen Mg-Atome zwischen den Elementen einer „Unterstruktur“ der Brucitkristalle nicht völlig ausgeschlossen. — In keinem der untersuchten Fälle (CdO, ZnO,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) bildet sich ein eindeutig zusammengesetztes Oxydul mit eigener Struktur. Andererseits sind die Gehh. der erhaltenen festen



Grenzlsgg. zu gering, um daraus auf das Vorhandensein der von anderen Forschern festgestellten Oxydule  $Cd_2O$ ,  $Cd_3O_2$ ,  $Zn_2O$  u.  $Ag_2O$  zu schließen. Die Unters. von  $NiO$ ,  $CoO$  u.  $Cu_2O$  ergibt nicht die von verschied. Forschern beobachtete Ggw. von Oxydulen. (Ann. Chimie [11] 19. 58—101. Jan.—März 1944. Lille, Inst. de Chim. Appl. u. Labor. Centr. des Traitements Therm. du Prof. Chaudron.) WESLEY. 270

**Johan Petter Fasting und Haakon Haraldsen, Einige Versuche über die Reaktion von Natriumchlorid mit Siliciumdioxid in Gegenwart von Wasserdampf.** Der Grad der Umsetzung nach  $2NaCl + SiO_2 + H_2O = Na_2SiO_3 + 2HCl$  erreicht bei  $1000^\circ$  Maximalwerte von 50—60%, wenn die Wasserdampfmenge  $\sim 100$  g/Std. beträgt, bei  $900^\circ \sim 30$ —40%, bei  $1100^\circ$  scheint er mit zunehmender Dampfmenge durchweg abzunehmen.  $SiO_2$ -Überschuß fördert die Umsetzung. Bei Überschichtung des Reaktionsgemischs mit Quarzstücken werden, vermutlich durch Beteiligung des dampfförmig mitgeführten  $NaCl$ , Umsetzungsgrade bis 80% erreicht. Zusatz von  $CaO$  zeigt keinen wesentlichen Einfl. auf den Umsatz. Mit zunehmender Menge der Einwaage nimmt die Ausnutzung des Wasserdampfs zu. (Tidsskr. Kjem., Bergves. Metallurgi 5. 29—31. März 1945.) R. K. MÜLLER. 274

**Richard Pomeroy und H. Darwin Kirschman, Die Löslichkeit von Natriumjodid in Natriumhydroxydlösungen bei  $20^\circ$ .** Messungen der D. von  $NaJ$ - $NaOH$ -Lsgg. und der Löslichkeit des  $NaJ$  in  $NaOH$ -Lsgg. von 0 bis 15,21 Mol/Liter. Beide Kurven zeigen einen deutlichen Knick bei einer  $NaOH$ -Konz. von 8,20 Mol/Liter. Die  $NaJ$ -Konz. beträgt dabei 6,92 Mol/Liter. Der Knick kennzeichnet den Übergang vom Dihydrat zum wasserfreien  $NaJ$ . (J. Amer. chem. Soc. 66. 178—79. Febr. 1944. Los Angeles, Univ. of California.) W. MAIER. 274

**L. M. Hill, Das System Natriumcarbonat-Natriumborat-Wasser bei  $35^\circ$ .** Bei der Unters. des Syst.  $Na_2CO_3$ - $NaBO_3 \cdot H_2O$  bei  $37^\circ$  wurde in Lsgg. unter 20% Carbonat keine Verbindungsbdg. festgestellt, bei über 20%  $Na_2CO_3$ -haltigen Lsgg. wurde das Syst. unter Bldg. von *Na-Sesquicarbonat* ( $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ ) quaternär. (J. chem. Soc. [London] 1945. 476—78. Juli. Northwich, Cheshire, I. C. I., Alkali Div., Res. Dep.) LEHWALD. 274

**Walter H. C. Rueggeberg, Die Carbide von Magnesium.**  $Mg$  reagiert bei  $450^\circ$  mit Acetylen zu  $MgC_2$ , das bei höherer Temp. instabil wird u. in  $Mg_2C_3$  u.  $C$  übergeht.  $MgC_2$  entsteht ferner bei Rk. von  $C_2H_5MgBr$  u.  $C_2H_2$  in Dioxan-Ae., als Nebenprod. tritt  $C_2H_6$  auf, als Zwischenprod.  $Mg(C_2H_5)_2$ . Unter  $O_2$ -Ausschluß reagiert  $Mg$  mit Pentan bei  $700^\circ$  zu  $Mg_2C_3$ . Einw. von  $N_2$  bei  $620^\circ$  auf  $Mg_2C_3$  ergab nach Hydrolyse u. a.  $NH_3$  u.  $C$ . Mit  $CO_2$  reagiert es bei  $600^\circ$  an der Oberfläche zu  $MgO$ .  $C_2H_5MgBr$  liefert bei Einleiten von  $C_2H_2$  in die äther. Lsg.  $BrMgC = CMgBr$ , das nach mehrwöchigem Stehen seine GRIGNARD-Eigg. verliert, mit  $H_2O$  zu  $C_2H_2$  u.  $HBr$  reagiert u. bei Erhitzen auf  $600^\circ$   $Mg_2C_3$ ,  $MgBr_2$  u.  $C$  liefert. Hydrolyse von  $Mg_2C_3$  führt zu Methylacetylen (I). Die zunächst aufgestellte Vermutung, daß  $Mg_2C_3$  ein Gemisch ist u. als  $4MgC_2 + Mg_2C$  aufzufassen ist, mußte nach eingehenden Verss. mit den Carbiden von  $Be$  u.  $Al$  zugunsten einer einheitlichen Verb. aufgegeben werden, da bei den Hydrolyseprodd. von  $Mg_2C_3$  kein  $CH_4$  u. kein  $C_2H_2$  auftraten u. ferner bei den auf verschied. Wegen dargestellten  $Be$ - u.  $Al$ -Carbiden bei Hydrolyse kein I. Röntgendaten von  $MgC_2$  s. Original. (J. Amer. chem. Soc. 65. 602—07. April 1943. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Chem. Dep.) LEHWALD. 282

**William Ehret und Arthur Greenstone, Rotes Zinkoxyd.** Rotes  $ZnO$  entsteht in günstigster Ausbeute (50%) u. Farbtiefe beim Erhitzen von weißem  $ZnO + NH_4NO_3$  (1:2) im Einschlußrohr bis zur Verpuffung. Die Trennung von unverändertem weißem  $ZnO$  erfolgt nach Auswaschen in  $W$ . durch Ausnutzung der verschied. Sinkgeschwindigkeiten beider Oxyde in wss. Lösung. Genauere Unters. des Temperaturverlaufs beim Erwärmen ergab Haltepunkte bei  $100$  u.  $169^\circ$  (Modifikationsänderung von  $NH_4NO_3$  bzw.  $F$ . von  $NH_4NO_3$ ). Bei  $285^\circ$  erfolgte ein Wechsel des Gemischs vom alkal. zum sauren  $pH$ , bei  $300$ — $315^\circ$  Verpuffung. Die Darst. von rotem  $ZnO$  mit  $(NH_4)SO_4$ ,  $NH_4$ -Acetat,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4ClO_3$  sowie statt mit  $ZnO$  mit  $ZnCO_3$  oder  $Zn$ -Diacetat erfolgte in jedem Fall in schlechterer Ausbeute als mit  $NH_4NO_3$ . Rotes  $ZnO$  konnte ferner in geringer Ausbeute durch Elektrolyse von  $Zn(NO_3)_2$  u. durch Erhitzen von  $Zn$  mit  $ZnO$  erhalten werden. Aus der chem. Analyse, aus der  $Zn$ -Dest., Oxydation mit  $CrO_3$  oder  $KMnO_4$ , aus der Rk. mit Brombenzol u. aus den Unters. über Röntgenstrahlenbeugung folgte, daß in rotem  $ZnO$  0,02% überschüssiges freies  $Zn$  enthalten sind. Unters. der physikal. Eigg. ergab keine Unterschiede zwischen beiden  $Zn$ -Oxyden bei der Partikelgröße, D.-Werten, Löslichkeit in verd. Alkali u. Photoleitfähigkeit. — Die möglichen Ursachen der Färbung wurden dis-

kutiert. Obwohl ohne Beweise, bevorzugen Vff. die „F-Zentrumhypothese“ zur Erklärung. (J. Amer. chem. Soc. 65. 872—77. Mai 1943. New York, N. Y., Univ., Chem. Labors.) LEHWALD. 288

**Langhorne H. Brickwedde**, *Löslichkeit von Cadmiumsulfat in H<sub>2</sub>O—D<sub>2</sub>O-Mischungen*. Vf. bestimmt die Löslichkeit von CdSO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O—D<sub>2</sub>O-Gemischen (0,02; 6,0; 50,0; 80,0; 99,5 Mol-% D<sub>2</sub>O) im Temperaturbereich von —1 bis +72°. Der invariante Punkt CdSO<sub>4</sub>·8/3H<sub>2</sub>O—CdSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O liegt bei 43,6°. Die gesätt. Lsg. enthält 0,06833 Mol CdSO<sub>4</sub>/Mol W. bei 1 Atm. Druck. Der invariante Punkt für 50% D<sub>2</sub>O liegt bei 45,0° u. 0,06592 Mol-% u. für 100% D<sub>2</sub>O bei 45,4° u. 0,06314 Mol-%. Der Cd-Geh. der gesätt. Lsg. ist in D<sub>2</sub>O etwa 8% geringer als in W. — Löslichkeitskurven u. Tabellen. (J. Res. nat. Bur. Standards 36. 377—83. April 1946. Washington D. C.) MOSLÉ. 289

**Barun Chandra Haldar**, *Untersuchungen über Cadmiumjodidkomplexe*. Durch thermomet. Titration von CdJ<sub>2</sub>-Lsgg. mit KJ u. umgekehrt werden Kurven erhalten, deren Knicke bei allen Konz. dem Verhältnis CdJ<sub>2</sub>:KJ = 1:2 u. CdJ<sub>2</sub>:KJ = 1:3 entsprechen. Dies wird dahin gedeutet, daß beim 1. Knick CdJ<sub>4</sub>'' nach Cd(CdJ<sub>4</sub>) + 4KJ = 2K<sub>2</sub>(CdJ<sub>4</sub>) entsteht, das bei weiterem KJ-Zusatz in CdJ<sub>5</sub>''' übergeht. Ein der Zus. CdJ<sub>2</sub>:KJ = 1:1 entsprechender Knick wird nicht beobachtet; es ist demnach in Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Methoden nach der Literatur anzunehmen, daß das Ion CdJ<sub>3</sub>' in der Lsg. nicht existiert oder vollständig in Cd·u. J' dissoziiert. — Die Titration von CdSO<sub>4</sub>-Lsg. mit KJ gibt Kurven mit Knicken bei CdSO<sub>4</sub>:KJ = 1:1 entsprechend der Bldg. von K<sub>2</sub>Cd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nach der Summengleichung 4CdSO<sub>4</sub> + 4KJ = Cd(CdJ<sub>4</sub>) + 2K<sub>2</sub>Cd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ferner bei CdSO<sub>4</sub>:KJ = 1:3, 1:4 u. 1:5, letztere beiden infolge Bldg. von CdJ<sub>4</sub>'' u. CdJ<sub>5</sub>'''. Das Fehlen eines der Bldg. von CdJ<sub>4</sub>'' nach 2CdSO<sub>4</sub> + 4KJ = Cd(CdJ<sub>4</sub>) + 2K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsprechenden Knicks bei CdSO<sub>4</sub>:KJ = 1:2 wird damit erklärt, daß (bei CdSO<sub>4</sub>:KJ = 1:1) zunächst entstandenes CdJ<sub>4</sub>'' bei weiterem KJ-Zusatz z. T. in K<sub>2</sub>(CdJ<sub>4</sub>) übergeht (Knick bei 1:4) u. z. T. gleichzeitig mit K<sub>2</sub>Cd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zu Cd(CdJ<sub>4</sub>) (Knick bei 1:2) reagiert u. aus der Gleichzeitigkeit der beiden Rkk. der Knick bei etwa 2:6 = 1:3 zustande kommt. (J. Indian chem. Soc. 23. 205—10. Mai 1946. Calcutta, Univ. College of Science, Inorg. Chem. Labor.)

V. DECHEND. 289

**Émile Carrière und Pascal Faure**, *Die Hydrolyse von AlCl<sub>3</sub> und von Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>*. Bei der Hydrolyse von AlCl<sub>3</sub> in verd. HCl bei 20° entstehen komplexe Chloraluminiumsäuren. Die Hydrolyse wurde in einer großen Anzahl von Vers. bei verschied. Verdünnungen durchgeführt. Durch Messung der p<sub>H</sub>-Werte der Lsgg. nach der Hydrolyse wurde der Mechanismus der Rkk. untersucht. Es zeigte sich, daß bei Lsgg., die 0,0930—0,0058 Mol/Liter AlCl<sub>3</sub> enthalten, die Hydrolyse nach AlCl<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O ⇌ [AlCl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>H<sub>3</sub> verläuft. Bei Lsgg., die 0,0058—0,000020 Mol/Liter AlCl<sub>3</sub> enthalten, verläuft sie nach AlCl<sub>3</sub> + 4H<sub>2</sub>O ⇌ [AlCl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>H<sub>3</sub> + HCl. Unter den gleichen Bedingungen führt die Hydrolyse von Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. einer komplexen Sulfatoaluminiumsäure, wobei die Rk. gemäß Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 4H<sub>2</sub>O ⇌ 2[AlSO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verläuft. In diesen Gleichungen können die Formeln [AlCl<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, [AlCl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>H<sub>3</sub> u. [AlSO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H durch die wasserärmeren Formeln [AlCl<sub>3</sub>OOH]<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, [AlCl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H<sub>3</sub> u. [AlSO<sub>4</sub>O]<sub>2</sub>H ersetzt werden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 9. 809—13. 1942.) WALTER SIMON. 294

**R. G. Russell und D. W. Pearce**, *Fraktionierung der Seltenen Erden durch Zeolith*. Durch Basenaustauschchromatographie an Zeolithpräpp. können Gemische Seltenen Erden bis zu einem gewissen Grade getrennt werden, da Ionen mit kleinerem Radius stärker adsorbiert werden als große Ionen. Wird daher auf eine mit Zeolith gefüllte Säule ein die Säulenkapazität übersteigendes Gemisch gelöster Nitrate der Seltenen Erden gegeben, so verdrängen die kleineren Ionen die größeren u. es treten Anreicherungen von Seltenen Erden mit großem Ionenradius in der Lsg. u. mit kleinem Ionenradius am Adsorbens auf. Von letzterem können sie durch eine konz. NaCl-Lsg. wieder fraktioniert entfernt werden. Die in den Lsgg. vorhandene Konz. an jeweiligen Ionen ist insofern von Einfl. auf die Haftfestigkeit am Adsorbens, als gleiche Ionen in größerer Konz. fester gebunden werden als in verdünnter Lösung. — Die Verss. wurden mit Gemischen der Ce- in der Y-Gruppe an Super Zeo Dur (Grachohy), Super Verdite (Hizeco) u. synthet. Crystallite durchgeführt, die



Analyse erfolgte durch Best. der mittleren Atomgeww. vor u. nach der Chromatographie. (J. Amer. chem. Soc. 65. 595—600. April 1943. West Lafayette, Ind., Purdue Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. 303

T. P. Goulden und L. M. Hill, *Das System Bleichlorid-Wasser bei 15 bis 35°*. Erneute Unters. der Löslichkeit von  $PbCl_2$  in W. ergab pro 100 g gesätt. Lsg. bei 15° 0,866 g, bei 20° 0,968, bei 25° 1,075, bei 30° 1,179 u. bei 35° 1,298 g  $PbCl_2$ . Best. von Pb u. Chlorid in den gesätt. Lsgg. ergab einen geringen Überschuß von letzterem entsprechend 0,004 g  $PbCl_2$ . (J. chem. Soc. [London] 1945. 447—48. Juli. Northwich, England, I. C. I., Res. Dep.) LEHWALD. 328

A. B. Garrett, M. V. Noble, George Kiefer und Ruskin Bryant, *Das Bleichlorid-Äthylenglykol-Wasser-System bei 25°*. Die Löslichkeit von  $PbCl_2$  in  $HOCH_2CH_2OH$  ist bei 25° 0,0309 Mol/Liter. Es werden die Daten weiterer 28 Verdünnungen mit W. angegeben; ihre graph. Darst. zeigt einen deutlichen Knick, dessen Ursprung auf dem Wechsel der festen Phase in die solvatisierte des  $PbCl_2$  beruht. Durch Auswaschen dieser mit Ae. oder Aceton wurde eine Verb.  $PbCl_2 \cdot 2C_2H_4(OH)_2$  isoliert, die freie Energiedifferenz von 520 cal beweist eine nur geringe Stabilität des Solvates. Die Löslichkeit von  $PbCl_2$  in 1.2-Propylenglykol-W. wird für 6 Zuss. angegeben; in reinem Glykol ist sie 0,0091 Mol/Liter. (J. Amer. chem. Soc. 65. 293—94. Febr. 1943. Columbus, Ohio, State Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. 328

B. C. Purkayastha und R. N. Sen-Sarma, *Untersuchung über komplexe Blei-Acetat-Ionen*. Vff. diskutieren eingehend die in der Literatur vorliegenden Angaben über die Bldg. von Pb-Acetat-Komplexen, die sich aus Pb-Salzen u. Alkaliacetaten in wss. Lsg. bilden und geben anschließend die Ergebnisse eigener Unters. wieder. Danach bildet sich in wss. Lsg. unabhängig von der Konz. nur ein kation. Komplex  $[PbCH_3COO]^+$ , dessen Dissoziationskonstante (K) zu  $K = 40,76 \cdot 10^{-3}$  (30°) berechnet wurde. Die Ergebnisse wurden aus thermometr. u. konduktometr. Messungen erhalten. (J. Indian chem. Soc. 23. 31—40. Febr. 1946. Calcutta, Univ. Coll. of Sci. and Techn.) PLUST. 328

John C. Bailar jr., *Bleitetraacetat*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von Essigsäure auf  $Pb_3O_4$ . — Zu einem Gemisch von 1080 g Eisessig u. 360 g Essigsäureanhydrid werden bei 65° 600 g Mennige zugegeben. Beim Abkühlen der Lsg. scheidet sich Bleitetraacetat aus. Ausbeute 300 g. — Das Filtrat wird bis 80° erwärmt u. in die Lsg.  $Cl_2$  eingeleitet. Hierbei wird Bleidiacetat in Bleitetraacetat übergeführt, welches sich beim Abkühlen der Lsg. ausscheidet. Ausbeute 200 g. Farblose Prismen unbeständig an der Luft, F. 175—180°. (Inorg. Syntheses 1. 47—49. 1939.) TROFIMOW. 328

Charles S. Rohrer, Oscar E. Lanford und Samuel J. Kiehl, *Eine Untersuchung über das heterogene Gleichgewicht in wäßrigen Lösungen von Sulfaten des vierwertigen Vanadins bei 30°*. Als Ausgangsmaterial diente durch Red. mit  $SO_2$  gewonnenes  $VO_2 \cdot H_2O$ , das in  $H_2SO_4$ -Wassergemischen bei 70—100° gelöst wurde. Die Best. erfolgte nach SCHREINEMAKERS. Mit einer Lsg. von 0,0068%  $VO_2$  in W. (A) bis zu 21,2%  $VO_2$  u. 20,1%  $SO_3$  (B) steht  $VO_2 \cdot H_2O$  im stabilen Gleichgewicht u. bis 25,9  $VO_2$  u. 23,83  $SO_3$  (C) im metastabilen. Von B bis D (6,2  $VO_2$  u. 37,3  $SO_3$ ) ist  $VO_2SO_3 \cdot 5H_2O$  stabil, von D bis E (2,19  $VO_2$  u. 52,45  $SO_3$ )  $VO_2 \cdot SO_3 \cdot 3H_2O$ . Ein metastabiler Bereich dieser Phase liegt zwischen den invarianten Punkten D u. C. Von E bis F (0,10  $VO_2$  u. 73,0  $SO_3$ ) ist  $2VO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 4H_2O$  stabil u. von F bis G (0,036  $VO_2$  u. 81,02  $SO_3$ )  $VO_2SO_3$  stabil. Die Gleichgewichtseinstellungen dauern bis zu 2 Jahren.  $VO_2SO_3$  ist leicht lösl. in W., A. u. Ae.-A.-Mischungen. Andere in der Literatur beschriebene Hydrate konnten nicht aufgefunden werden. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2810—16. Dez. 1942. Columbia Univ., Dep. of Chem.) MOSLÉ. 330

Paul Pascal, *Über die Reduzierbarkeit von Chromoxyd und Chromhydroxyd*. Die Angaben des Schrifttums über die Reduzierbarkeit von  $Cr_2O_3$  u.  $Cr(OH)_3$  werden nachgeprüft u. erweisen sich als einander widersprechend. Neue Unters. zeigen, daß  $Cr(OH)_3$  bei Temp. um 450° nicht, sondern erst bei sehr hohen Temp. zu Cr red. wird.  $CrO$  entsteht dabei nicht. — 28 Literaturangaben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 627—31. Juli/Sept. 1945.) WESLY. 335

Carl L. Rollinson und John C. Bailar jr., *Untersuchungen über Chromammine*. 2. Mitt. *Darstellung von Luteosalzen*. (I. vgl. BALTHIS jr. u. BAILAR jr., C. 1937. II. 745.) Wasserfreies  $Cr_2(SO_4)_3$  oder entwässertes Cr-Alaun reagieren mit wasserfreiem Äthylendiamin (I) u. Propylendiamin (II) zu *Luteosulfaten*, aus denen andere Salze erhältlich sind. Verss., nach dieser Meth. auch Tris-trimethylendiaminchromisalze

herzustellen, verliefen ungewiß: mit  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  entstanden weiße Aminalsalze u. ein roter nichtkristallisierbarer Syrup, mit  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  für  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  bildeten sich harzige Prodd., deren Analysenwerte etwa den der gesuchten Prodd. entsprachen. —  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  reagierte weder mit fl.  $\text{NH}_3$  noch mit gasförmigem  $\text{NH}_3$  bei  $80^\circ$  zu Hexaamminochromsalzen, diese entstehen aber in Ggw. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in der Hitze unter Druck, wie auch aus  $\text{CrCl}_3 + \text{NH}_3$  in geringer Ausbeute, wobei als Zwischenprod. das Chloropentaamminsalz angenommen wird. Letzteres nimmt aber, infolge seiner Unlöslichkeit, wie vermutet wird, in fl.  $\text{NH}_3$  kein  $\text{NH}_3$  auf u. unter Druckenwendung nur in geringem Maße. Leichter, doch ebenfalls ungeeignet für präparative Zwecke, reagiert  $\text{CrBr}_3$  mit  $\text{NH}_3$ . Schließlich wurde gefunden, daß Hexaamminchrominitrat in 100%ig. Ausbeute aus dem Chloropentaamminnitrat durch Einw. von  $\text{NH}_3 + \text{NaNH}_2$  entsteht.

Versuche:  $[\text{Cr en}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , a) aus 0,09 Mol I u. 0,03 Mol  $\text{CrCl}_3$  durch 1std. Erwärmen, Auswaschen mit Ä., Aufnehmen des Rückstandes in W., Filtrieren bei  $60^\circ$ , Zufügen von  $\text{HCl}$  u. Kühlen; gelbe Kristalle aus W.; 30% (Ausbeute); b) aus 0,3 Mol I + 0,05 Mol Cr-Alaun wie vorst.; 30%. —  $[\text{Cr en}_3]_2(\text{SO}_4)_3$ , aus 0,125 Mol  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,75$  Mol I u. 24std. Erwärmen; 95%; liefert bei Erwärmen in verd.  $\text{HCl}$  36% vorst. Salz. —  $[\text{Cr en}_3]\text{Br}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , aus dem Chlorid +  $\text{KBr}$  durch Erwärmen in W.; 76%. —  $[\text{Cr en}_3]\text{J}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , analog mit  $\text{KJ}$ ; 68%. —  $[\text{Cr en}_3](\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , analog mit  $\text{KSCN}$ ; 72%. —  $[\text{Cr pn}_3]_2(\text{SO}_4)_3$ , aus 0,1 Mol  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{II}$  wie oben; 90%. Hieraus wie vorst.  $[\text{Cr pn}_3]\text{Br}_3$  (20%),  $[\text{Cr pn}_3](\text{SCN})_3$  (55%) u.  $[\text{Cr pn}_3]\text{J}_3$  (70%),  $[\alpha]_D^{20} - 14^\circ$  in 0,5%ig. wss. Lsg.). —  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ , aus  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}_2$  u.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$  in fl.  $\text{NH}_3$  mit  $\text{NaNH}_2$  unter Verschluss in 4 Wochen, 1 Woche bzw. 3 Std.; gelbe Kristalle. (J. Amer. chem. Soc. 65. 250—54. Febr. 1943. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) LEHWALD. 335

J. H. Balthis jr. und John C. Bailar jr., *Chrom(II)-acetat*. Die Darst. erfolgt aus  $\text{CrCl}_2 \cdot \text{aq}$  u. Na-Acetat. Sie wird erschwert durch die Empfindlichkeit der  $\text{Cr}^{2+}$ -Verbb. gegenüber Luftoxydation u. erfolgt daher in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. — Eine Lsg. von 30 g  $\text{CrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 35  $\text{cm}^3$  W. wird mit 50 g Zn u. 70  $\text{cm}^3$  konz.  $\text{HCl}$  reduziert. Die erhaltene blaue  $\text{CrCl}_2 \cdot \text{aq}$ -Lsg. wird mit einer Lsg. von 84 g Na-Acetat in 100  $\text{cm}^3$  W. unter Rühren versetzt. Das gebildete *Chrom(II)-acetat*,  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , wird abgetrennt, mit W., Ä. u. Ae. gewaschen. Tiefrotes Pulver, wenig lösl. in kaltem W., leicht lösl. in heißem W., Ausbeute 17,5 g. Absorbiert in trockenem Zustand Luft-Sauerstoff. — Beschreibung der Apparatur. (Inorg. Syntheses 1. 122—24. 1939.) TROFIMOW. 335

R. Ripan und C. Liteanu, *Physikochemische Untersuchung über die Konstitution von Heteropolysäuren*. 2. Mitt. *Potentiometrische Untersuchung über die Substitutionsreaktionen von Silico-12-wolframsäure*. (1. vgl. Bull. Sect. sci. Acad. roum. 27. [1945.] 633; vgl. C. 1947. 826.)  $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$  (I) reagiert mit organ. u. anorg. Metallsalzen zu Salzen u. Komplexen, deren Zus., soweit die Rkk. unter  $\text{pH}$ -Änderungen verlaufen, durch potentiometr. Verfolgung mit der Chinhydronelektrode ermittelt werden kann. I bildet mit  $\text{Ti}$ -Acetat das schwerlös.  $\text{Ti}_4\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ , mit  $\text{KOH}$  entsteht  $\text{K}_4\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$  (II), das mit  $\text{Ti}$ -Acetat  $\text{Ti}_4\text{K}_4[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ , mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $\text{K}_4\text{Pb}_2[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$  u. mit  $\text{AgNO}_3$   $\text{Ag}_4\text{K}_4[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$  bildet. Dagegen entsteht aus II u.  $\text{CsCl}_2$  unter Austausch der Metallionen  $\text{Cs}_4\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ . I reagiert ebenfalls mit Nicotinhydrochlorid, die geringe  $\text{pH}$ -Änderung erlaubte jedoch keine Best. der Zus., dagegen entsteht mit II der Komplex  $\text{K}_4\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6](\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2)_4$ . Bei Vers., I mit  $[\text{Cu en}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  ( $\text{en} = \text{Äthylendiamin}$ ) zur Rk. zu bringen, trat Zers. des Amins ein, es reagierte aber mit II zu  $[\text{Cu en}_2]_2\text{K}_4[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ . Das analoge  $[\text{Co en}_2]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wird durch I nicht zers. u. bildet mit II  $[\text{Co en}_2]_2\text{K}_4\text{H}_2[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]_3$ . Ein analoger Komplex,  $[\text{Cr en}_3]_2\text{K}_4\text{H}_2[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]_3$  entsteht mit  $[\text{Cr en}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — Die Verss. zeigen, daß von den 8 in I enthaltenen H-Atomen 4 stark sauer sind, die übrigen 4 dagegen nur schwer abdissoziiert werden können. (Potentiometerkurven u. Werte s. Original.) (Bull. Sect. sci. Acad. roum. 28. 521 bis 541. 1946. Sep. Cluj, Roumania, Univ., Labor. Chim. anorg.) LEHWALD. 337

Glenn T. Seaborg, *Die Transurane*. Entdeckung u. Isolierung von *Np*, *Pu*, *Am* u. *Cm*. (Science [New York] 104. 379—86. 15/10. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Phys., Dep. of Chem. and Radiat. Labor.) GERHARD SCHMIDT. 341

R. Dolique und J. Galindo, *Laboratoriumsmittteilung. Die Pyrolyse des Kaliumpermanганats*. Die Pyrolyse des  $\text{KMnO}_4$ , die bisher nur sehr schemat. durch  $2\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$  ausgedrückt wurde, wurde durch Erhitzen von  $\text{KMnO}_4$ -Proben im Hochvakuum auf verschied. Temp., Best. des entwickelten  $\text{O}_2$  u. Ana-



lyse der zurückbleibenden festen Mischung untersucht. Beim Erhitzen des  $KMnO_4$  auf  $300^\circ$  zeigen sich dabei Abweichungen, die durch die beiden Nebenrkk.  $K_2MnO_4 \rightarrow MnO + K_2O + \frac{1}{2}O_2$  u.  $MnO_2 \rightarrow MnO + \frac{1}{2}O_2$  zu erklären sind. —  $KMnO_4$  wurde dann auf  $400\text{--}900^\circ$  erhitzt u. der entwickelte  $O_2$ , die erhaltenen Mengen  $MnO_2$ ,  $MnO$  sowie  $KMnO_4$  bestimmt. Dabei zeigte es sich, daß das Vol. des entwickelten  $O_2$  erst bei etwa  $900^\circ$  das Maximum erreicht, u. daß das  $KMnO_4$  u. das aus ihm entstehende  $K_2MnO_4$  erst bei diesen Temp. völlig zersetzt werden. Aus einer bestimmten Menge  $KMnO_4$  entsteht das Maximum an  $MnO_2$ , das etwa 50% erreicht, bei etwa  $700^\circ$ . Die Menge  $MnO$ , die bei  $400^\circ$  etwa 14% beträgt, wächst ständig mit steigender Temperatur. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 9. 818—20. 1942.)

WALTER SIMON. 350

**Einar Jensen**, *Pyrrhotit; Schmelzverhältnisse und Zusammensetzung*. Die Schmelzverhältnisse von Pyrrhotit u. den angrenzenden Gebieten des Syst.  $FeS\text{-}Fe$  wurden mittels der Differentialmeth. an Erhitzungs- u. Abkühlungskurven untersucht. Ein der Formel  $FeS$  entsprechendes Präp. schmilzt über ein Temp.-Intervall von etwa  $100^\circ$  unter Zerfall in eine schwefelreichere feste Phase u. eine eisenreichere Flüssigkeit. Mit wachsendem S-Geh. steigt die Schmelztemp. bis zu einem Maximum, an dem die Mischung mit der Zus.  $Fe_{12}S_{13}$  scharf wie eine einfache Verbindung schmilzt. Gemische mit mehr Fe, als  $FeS$  entspricht, zeigen eutekt. Schmelzverh. (Eutekt. Punkt bei  $988^\circ$  mit 68,5 bis 69,0 Gew.-% Fe). (Amer. J. Sci. 240. 695—709. Okt. 1942. Washington, Carnegie Inst., Geophysical Labor.)

MÖBIUS. 354

**Giovanni Malquori und Vittorio Cirilli**, *Untersuchung der Reduktionsgleichgewichte von Calciumferriten und Brownmillerit mit Kohlenoxyd*. Vff. haben die Gleichgewichtskonstanten der Red. der Ferrite  $CaO \cdot Fe_2O_3$ ,  $2CaO \cdot Fe_2O_3$  u.  $4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$  (Brownmillerit) in einer App. mit Gasumlauf untersucht, die Isothermen der fortschreitenden Red. aufgenommen u. die festen Stoffe röntgenograph. untersucht. Bei  $2CaO \cdot Fe_2O_3$  u.  $4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$  führt die Red. mit CO direkt zu metall. Fe (ohne  $Fe(II)$ -Zwischenstufe), bei  $CaO \cdot Fe_2O_3$  entstehen 2 neue Verbb.  $CaO \cdot Fe_3O_4$  u.  $CaO \cdot 3FeO \cdot Fe_2O_3$ , deren Stabilitätsgebiet bestimmt wird. Die Zerspannung ist bei den untersuchten Ferriten geringer als bei  $Fe_3O_4$ ; am beständigsten ist  $4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$ . (Ric. sci. Ricostruzione 15. 397. Okt./Nov. 1945. Napoli, Centro studi per la chim. dei materiali da costruzione del C. N. R.)

V. DECHEND. 354

**L. S. Darken und R. W. Gurry**, *Das System Eisen-Sauerstoff*. 2. Mitt. *Gleichgewicht und Thermodynamik von flüssigem Oxyd und anderen Phasen*. (1. vgl. C. 1947. 322.) Vff. setzen fl. *Eisenoxyd* mit verschied. der Zus. nach bekannten Gasgemischen  $CO_2\text{-}CO$ ;  $CO_2\text{-}H_2$ ;  $H_2O\text{-}H_2$ ;  $CO_2\text{-}CO\text{-}H_2O$ ;  $H_2O$  (Dampf);  $CO_2$ ;  $O_2$ ;  $CO_2\text{-}O_2$ ; Luft) bei Temp. bis zu  $1640^\circ$  ins Gleichgewicht u. bestimmen die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen dem  $O_2$ -Partialdruck, der Temp. u. der Zus. des Oxyds. Die gleichen Unters. werden auch für die Magnetitphase durchgeführt. Ferner werden die Schmelzkurven des *Magnetits* (I) u. *Wüstits* sowie die Gleichgewichte zwischen Fe u. fl. Oxyd bzw. I u. *Hämatit* bestimmt. Mit Hilfe dieser Daten u. daraus berechneter thermodynam. Größen werden die Phasendiagramme konstruiert. Es werden bestimmt: Die Überführungswärme für ein Grammatom  $O_2$  (gasförmig) in fl. Oxyd der Zus.  $N_2/N_1$  (Atomverhältnis O : Fe) bei  $1500^\circ$  zu  $H_2 = -145660 + 69500 N_2/N_1$  (cal  $\pm$  200); für ein Grammatom Fe von  $\delta$ -Fe in fl. Oxyd zu  $H_1 = 56080 - 34750 (N_2/N_1)^2$ ; die Schmelzwärme des *Wüstits* (Übergang von 1 Mol FeO von *Wüstit* in fl. Oxyd, beide von der Zus.  $N_2/N_1 = 1,07$ ) zu  $7300$  cal; die Lösungswärme des I in fl. Oxyd peritekt. Zus. zu  $30400 \pm 1000$  cal, entsprechend einer Schmelzwärme von  $33000 \pm 2000$  cal (bei  $1597^\circ$ ); die Bldg.-Wärme von  $Fe_2O_3$  aus  $\gamma$ -Fe u.  $O_2$  zu  $192100 \pm 1000$  cal (bei  $1400^\circ$ ). — Bei  $1600^\circ$  besitzt der Gesamtdampfdruck bei einem Atomverhältnis O : Fe = 1,116 (24,23%  $O_2$ ) ein Minimum. Der für diese Zus. berechnete Dampfdruck des  $Fe_{(n)}$  beträgt  $5,8 \cdot 10^{-5}$  atm. (J. Amer. chem. Soc. 68. 798—618. Mai 1946. Kearny, N. J., U. S. Steel Corp., Res. Labor.)

FRENKLER. 354

**R. C. Ray und R. B. N. Sahai**, *Eisenhydride*. (Vgl. nachst. Ref.)  $FeH_2$  u.  $FeH_3$  werden aus wasserfreiem  $FeCl_2$  bzw.  $FeCl_3$  in Ae. mit  $C_6H_5MgBr$ -Lsg. im  $H_2$ -Strom in 13—14 bzw. 5 Std. als grauer bzw. schwarzer Nd. erhalten, dessen Zus. in beiden Fällen durch Zers. mit verd.  $H_2SO_4$ , Best. des  $H_2$ -Vol. u. des Fe als Oxyd ermittelt wird u. für Präpp., die bei  $0^\circ$ ,  $15^\circ$  oder  $25^\circ$  u. mit verschied. Dauer des  $H_2$ -Einleitens dargestellt wurden, die gleiche ist (Tabellen). Bei der Zers. mit W. reagiert — zum Unterschied von den Co- u. Ni-Hydriden — das ausgeschiedene feinverteilte Fe mit

W. weiter unter Bldg. von Hydroxyd u.  $H_2$ -Entw. Die Zerfallsdrucke der beiden Hydride werden wie in der nachst. Mitt. bestimmt (Kurven).  $FeH_2$  u.  $FeH_3$  zerfallen bei  $53-55,6^\circ$  bzw.  $58-60,2^\circ$  vollständig zu  $FeH$ , das analyt. bestimmt wird u. bis  $150^\circ$  stabil ist; sein Zerfallsdruck wird nach Zers. von  $FeH_2$  oder  $FeH_3$  durch Erhitzen gerade über Zerfallstemp., Abpumpen des  $H_2$  u. Abkühlen der zurückbleibenden Substanz bei verschied. Temp. gemessen (Tabellen).  $FeH_2$  ist kristallin, dunkelgrau,  $FeH_3$  schwarz, körnig; beide sind unter Ae. unterhalb  $5^\circ$  ziemlich beständig, werden in trockner Luft langsam, in feuchter Luft schneller zers.,  $FeH_2$  hat  $D^{30^\circ}$  0,335,  $FeH_3$   $D^{25^\circ}$  0,101, beide bezogen auf Ae.  $FeH$  ist körnig, grau, beständiger als die beiden anderen Hydride u. wird wie sie quantitativ durch W., A. oder verd. Säuren zersetzt. — Auch bei den Fe-Hydriden erreicht die Zerfallsrk. Die mittels der Gleichung von CLAUDIUS-CLAPEYRON berechneten Bildungswärmen betragen für  $FeH$  10,770 cal,  $FeH_3$  9,365 cal u.  $FeH_2$  7,178 cal. (J. Indian chem. Soc. 23. 67—72. März 1946. Patna, Science Coll., Chem. Labor.)

V. DECHEND. 354

R. C. Ray und R. B. N. Sahai, *Kobalthydride*.  $CoH_2$  wird aus wasserfreiem  $CoCl_2$  u. frischem  $C_6H_5MgBr$  in Ae. in Ggw. von  $H_2$  dargestellt; seine Zus. wird durch Zers. mit verd. A. bestimmt (Co in  $H_2SO_4$ -Lsg. gefällt, als  $CoSO_4$  oder elektrolyt. bestimmt). Wie die Messung des Zerfallsdrucks in einer evakuierbaren Ganzglasapp. (Rk.-Gefäß verbunden mit Hg-Manometer, Thermostat) ergibt, ist  $CoH_2$  stabil bis  $44^\circ$  u. geht zwischen  $44$  u.  $45,8^\circ$  in  $CoH$  über, das nach den weiteren Druckmessungen u. der analyt. Unters. bis  $150^\circ$  beständig ist; sein Zerfallsdruck wird von Raumtemp. bis  $90^\circ$  gemessen (Tabellen, Kurven). Die Rkk.  $2CoH_2 \rightleftharpoons 2CoH + H_2$  u.  $2CoH \rightleftharpoons 2Co + H_2$  sind reversibel, verlaufen jedoch von rechts nach links äußerst langsam, während das Gleichgewicht beim Zerfall nach wenigen Std. erreicht wird.  $CoH_2$  ist dunkelgrau, fast schwarz, trocken von kristallinem Aussehen, hat  $D^{30^\circ}$  0,533, bezogen auf A. Unter Ae. bei Temp. unter  $5^\circ$  ist es beständig, in trockner Luft zerfällt es langsam, in feuchter schnell, wird durch A. oder W. zu metall. Co u.  $2H$  je Mol, durch Säuren unter Bldg. des Co-Salzes zersetzt.  $CoH$  hat ähnliche Eigg., ist aber beständiger; es sieht grau u. kristallin aus. Die Bildungswärme, nach CLAUDIUS-CLAPEYRON berechnet, beträgt für  $CoH_2$  9,400 cal u. für  $CoH$  12,580 cal. — Das stabilere  $CoH$  kann keine Zwischenstufe bei der Bldg. des  $CoH_2$  sein, was gegen eine Rk. von  $H_2$  mit kolloidem Metall unter Bldg. verschied. Hydride spricht, wie sie von BALANDIN u. Mitarbeiter (C. 1942. I. 979) angenommen wird. — Mittels der vorst. App. werden auch die von Vff. früher bestimmten Zerfallsdrucke von  $NiH_2$  u.  $NiH$  neu gemessen (Tabellen);  $NiH_2$  geht zwischen  $54$  u.  $56^\circ$  in  $NiH$  über. Auch bei den reversiblen Rkk.  $2NiH_2 \rightleftharpoons 2NiH + H_2$  u.  $2NiH \rightleftharpoons 2Ni + H_2$  ist der Zerfall wesentlich schneller als die Rekombination.  $NiH_2$  hat  $D^{31^\circ}$  0,508, bezogen auf Ae. Die Bldg.-Wärmen werden neu berechnet zu 7,312 cal für  $NiH_2$  u. 8,835 cal für  $NiH$ . (J. Indian chem. Soc. 23. 61—66. März 1946.)

V. DECHEND. 355

Adolfo Ferrari und Luigi Cavalca, *Cobalt(III)-nitrite von 2-wertigen Metallen*. 2. Mitt. (I. vgl. C. 1939. I. 4728.)  $Sr[Co(NO_2)_6] \cdot 15H_2O$  wurde dargestellt durch Fällen der konz. Lsg. mit A., die bei der doppelten Umsetzung von Ag-Co(III)-nitrit mit einer konz., stöchiometr. Mengen enthaltenden  $SrCl_2$ -Lsg. erhalten wurde. Die Verb. besitzt monometr. Gitter, Gitterabstand zweier Moll. in der Elementarzelle:  $a = 10,37 \text{ \AA}$ . Wie bei den analogen Verbb. des Ba u. Pb liegen 15 Moll. zeolith. gebundenes W. vor. (Gazz. chim. ital. 76. 120—22. März/April 1946. Parma, Ist. di Chim. Gen., Ist. di Mineral.)

MIESSGANG. 355

Byomkes Sarma und Priyadarajan Rây, *Oxalatomolybdate einiger komplexer metallischer Kationen*. Es werden komplexe Kobaltamin-monooxalatomolybdate beschrieben, in denen Molybdänsäure u. Oxalsäure zu einem in Lsg. beständigen komplexen Anion mit 6-wertigem Mo (Koordinationszahl 6) als Zentralatom gebunden sind. Mit Co(III)-trisbiguanid-Salz wird nur das n. Salz, dagegen werden mit  $[Co en_3]^{3+}$  u.  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ -Salzen (en-Äthylendiamin) je nach Fällungsbedingungen Salze mit verschied.  $NH_4$ -Geh. erhalten. Da die Verbb. ihr  $H_2O$  z. T. schon bei  $80^\circ$  abgeben u. das als Ausgangsmaterial dargestellte saure  $NH_4$ -Oxalatomolybdat nur 0,5 Mol  $H_2O$  enthält, sollte das Anion als  $[MoO_3(C_2O_4)]'$  u. nicht als  $Aquo$ -Verb.  $[H_2O \cdot MnO_3 \cdot (C_2O_4)]'$  formuliert werden. 2 der 3 O-Atome besetzen eine Koordinationsstellung in oktaedr. Konfiguration; der Komplex kann in cis- (2 opt. Antipoden) u. trans-Form existieren.



Versuche: *Kobalt(III)-tris-biguanidinium-monooxalatomolybdat*  $[\text{Co}(\text{Big H})_3]_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]_3 \cdot 4$  oder  $6\text{H}_2\text{O}$  aus  $(\text{NH}_4)_3[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (III) (nach ROSENHEIM dargestellt) bei Zutropfen zu  $\text{Co(III)-trisbiguanidchlorid}$  in wss. Lsg., rötlich-brauner Nd. — *Hexamin-kobalti-ammoniummonooxalatomolybdat*, a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{NH}_4)[\text{MoO}_3 \cdot (\text{C}_2\text{O}_4)]_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  aus III in wss. Lsg. bei Zutropfen zu überschüss. Hexaminkobaltinitrat (IV), gelbbrauner Nd.; b)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 \cdot (\text{NH}_4)_3[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  durch Zugabe von IV zu überschüss. III, hellgelber Nd. — *Trisäthylendiamin-kobaltiammonium-monooxalato-molybdat*, a)  $[\text{Co en}_3]_3(\text{NH}_4)_6[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  analog mit überschüssigem Trisäthylendiamin-kobaltichlorid, blaßgelb krist.; b)  $[\text{Co en}_3]_3(\text{NH}_4)_7[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  analog mit überschüssigem III, blaßgelbe Kristalle, wenig lösl. in W. (J. Indian chem. Soc. 21. 149—50. Mai 1944. Calcutta, Univ. College of Science, Inorgan. Chem. Labor.) v. DECHEND. 355

**B. N. Ghosh**, *Über die Geschwindigkeit der Hydratation und Dehydratation von Nickelsulfat*. Zur Best. der Dehydratation von  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (I) in Abhängigkeit von der Zeit wird gepulvertes I in einem Pyrex- oder Metallrohr, das durch einen Sperrhahn mit einem  $\text{P}_2\text{O}_5$ -gefüllten U-Rohr u. durch dieses mit einem Manometer u. Pumpe in Verbindung steht, in einem Ofen auf  $300^\circ$  erhitzt u. in regelmäßigen Zeitabständen gewogen. Der Luftdruck über dem gegebenenfalls mit Glaspulver gemischten I wird auf 2 cm Hg gehalten; weitere nicht näher beschriebene Verss. bei  $150$  u.  $220^\circ$ . Die anfängliche  $\text{H}_2\text{O}$ -Abgabe wird auch an verschied. Proben von I nach verschied. Erhitzungsdauer bestimmt. — Die Hydratation bei  $32^\circ$  in einem Exsikkator mit Wasserbeschickung wird ebenso durch regelmäßige Wägungen verfolgt. — Für die Dehydratation (Ergebnisse typ. Vers.-Reihen in Tabellen) zeigt die Kurve abgegebene Anzahl  $\text{H}_2\text{O}$ -Moll. „N“ gegen Zeit  $t$  3 Abschnitte verschied. Geschwindigkeit: Abgabe von  $3\text{H}_2\text{O}$  innerhalb 40 Min., von weiteren  $3\text{H}_2\text{O}$  in den nächsten 2 Std. u. nochmals Verlangsamung u. Zurückhalten von  $1\text{H}_2\text{O}$  noch nach  $5\frac{1}{2}$  Std. Die Kurve  $dN/dt \rightarrow N$  hat Knicke bei  $N = 3, 5, 6$  entsprechend Hydraten mit 4, 2 u.  $1\text{H}_2\text{O}$ , u. die Kurve  $\log dN/dt \rightarrow N$  hat 5 Abschnitte entsprechend Hydraten mit 1, 2, 3, 4 u.  $5\text{H}_2\text{O}$ . — Die Kurve  $N$  gegen  $t$  der Hydratation hat 2 geradlinige Abschnitte, der 1. steilere geht bis zur Aufnahme von  $2,5\text{H}_2\text{O}$ , der 2. bis zu  $4\text{H}_2\text{O}$ , dann folgt eine parabol. Kurve; das letzte Mol  $\text{H}_2\text{O}$  wird anscheinend erst nach 25 Std. aufgenommen. (J. Indian chem. Soc. 18. 472—76. Sept. 1941. Patna, Science College, Dep. of Physics.) v. DECHEND. 356

**Louis Domange**, *Vorbereitung für die Untersuchung von Gleichgewichtsreaktionen zwischen Gas und Festkörpern. Versuch zur Oxydation von Kupfer(I)-oxyd,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , durch Wasserdampf*.  $\text{Cu}_2\text{O}$  ist bei  $950^\circ$  gegen Wasserdampf absol. beständig. Andererseits kann auch kein  $\text{Cu}_2\text{O}$  durch Einw. von  $\text{H}_2$ -haltigem Wasserdampf auf  $\text{CuO}$  gewonnen werden. Es wird eine Quarzapp. zur Durchführung der Verss. beschrieben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 111—12. Jan./März 1945.)

R. PANKOW. 358

**Émile Carrière und Albert Raynaud**, *Bemerkungen über die Hydroxyde von Kupfer und Aluminium und über die Formel von Kupfer(I)-hydroxyd*.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  gibt ein voluminöseres Gel als  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  u. erst recht als  $\text{CuOH}$ . Sehr schwache Säuren ( $\text{pH } 5,4$ ) werden von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  rascher als von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  u.  $\text{CuOH}$  neutralisiert.  $\text{CuOH}$  ist wenig oxydierbar u. schwerer als  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Die Eig. des  $\text{CuOH}$  führen zu der Annahme, daß ihm die Formel  $\text{OH}-\text{Cu}-\text{Cu}-\text{OH}$  zukommt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 331—33. Juli/Aug. 1944.) WESLY. 358

**R. W. Lane und H. J. McDonald**, *Kinetik der Reaktion zwischen Kupfer und wäßrigem Ammoniak*. Die Geschwindigkeit der  $\text{Cu}$ -Auflösung in mit  $\text{O}_2$  gesätt. wss.  $\text{NH}_3$ -Lsg. wird bestimmt. Die  $\text{Rk.}$ -Geschwindigkeit wird durch zwei  $\text{Rkk.}$  nullter Ordnung wiedergegeben. Am Anfang ( $k_1$ ) wird die  $\text{Rk.}$ -Geschwindigkeit durch Diffusion u. chem.  $\text{Rk.}$  bestimmt, im zweiten Teil ( $k_2$ ) ist allein die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend. Für  $k_1$  u.  $k_2$  gelten die Beziehungen  $k_1 = (1,85 \cdot 10^{-6}) 10000^{0,192m}$ ;  $k_2 = (5,26 \cdot 10^{-6}) m - (0,54 \cdot 10^{-6})$  ( $m = \text{mol. NH}_3\text{-Konz.}$ ).  $k_1$  u.  $k_2$  nehmen bei Zusatz von Fremdelektrolyten proportional  $\sqrt{c}$  zu u. mit steigender Viskosität der Lsg. ab. Aus thermodynam. Erwägungen u. unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der  $\text{Rk.}$ -Geschwindigkeit von der Ionenstärke bei Fremdelektrolytzusatz schließen Vff., daß die  $\text{Rk. } 2\text{OH}^- + \text{Cu}^0 \rightarrow \text{X}^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Komplexverb.}$ ) die geschwindigkeitsbestimmende  $\text{Rk.}$  ist. Bezüglich der  $\text{NH}_3$ -Konz. ist die  $\text{Rk.}$  erster Ordnung. Die Aktivierungswärmen werden unter Berücksichtigung der Viskosität der Lsg. für  $c_{\text{NH}_3} = 0,344 \text{ mol.}$  berechnet.  $A_1 = 12850 \text{ cal}$ ;  $A_2 = 7050 \text{ cal}$ . (J. Amer. chem. Soc. 68. 1699—1704. Sept. 1946. Chicago, Ill.) LACMANN. 358

**J. P. Mehlig**, *Stabilität des Kupfer(II)-Ammoniak-Farbsystems*. Vf. stellt durch spektrophotometr. Unterss. fest, daß während eines Zeitraumes von 57 Wochen die Farbe des  $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3$ -Syst. prakt. unverändert bleibt. Bei Aufbewahrung in Pyrexglasgefäßen ist die Rk. des  $\text{NH}_3$  mit dem Glas zu vernachlässigen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 903. 15/11. 1942. Corvallis, Oregon State College.)

UMLAND. 358

**R. N. Keller und H. D. Wycoff**, *Kupfer(I)-chlorid*.  $2\text{CuCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CuCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ . Zu einer Lsg. von 10 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 10 cm<sup>3</sup> W. wird unter Umrühren bei gewöhnlicher Temp. eine Lsg. von 7,6 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in 50 cm<sup>3</sup> W. gegeben. Der entstandene Nd. von  $\text{CuCl}$  u. die Lsg. werden in ca. 1 Liter W. geschüttet, das 1 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  u. 2 cm<sup>3</sup> konz. HCl enthält. Nach kräftigem Rühren u. Stehenlassen setzt sich  $\text{CuCl}$  ab, das auf einem Saugfilter langsam mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , darauf 4- oder 5mal mit 25 cm<sup>3</sup> Eisessig, 3mal mit 30 cm<sup>3</sup> absol. A. u. 6mal mit Ae. ausgewaschen wird, wobei der Nd. stets von der Wasch-Fl. bedeckt sein soll. Man saugt, nachdem der Ae. durchgespült ist, 30 Sek. Luft durch das Salz u. trocknet es 20—25 Min. bei 75—100°. Es ist luftdicht aufzubewahren. Die Ausbeute beträgt rund 5 g.  $\text{CuCl}$  ist ein völlig farbloses Salz; am Licht u. in Ggw. von Feuchtigkeit wird es dunkelblau; feuchte Luft färbt es dunkelgrün. Es löst sich leicht in  $\text{NH}_3$ -Lsg. zu einem farblosen Ammin u. in konz. HCl zu einem Chlorokomplex. Diese Lsgg. absorbieren CO; aus ihnen läßt sich die krist. Verb.  $[\text{CuCl} \cdot \text{CO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gewinnen. (Inorg. Syntheses 2. 1—4. 1946.)

WESLY. 358

**Giorgio Peyronel und Elsa Pacilli**, *Über Polysulfide und Polysulfosalze des Kupfers*. Die analyt. Zus. des Cu-Polysulfids, welches als braunrote amorphe Fällung durch Ansäuern des nach der Meth. von BILTZ auf nassem oder nach RÖSSING auf trockenem Wege hergestellten Cu-polysulfosalzes:  $\text{MeCuS}_4$  (Me =  $\text{NH}_4$ , Na, K, Rb, Cs) erhalten wird, wurde als  $\text{Cu}_2\text{S}_5$  bestimmt, das wie  $\text{NH}_4\text{CuS}_4$  u.  $\text{KCuS}_4$  diamagnet. ist. Die geringe Reaktivität läßt auf eine Polymer-Struktur schließen. Die bei der partiellen Zers. der Polysulfosalze  $\text{MeCuS}_4$  erhaltenen Verb. [ $\text{KCuS}_4$ ,  $\text{KCu}_3\text{S}_{10}$ ,  $\text{Cu}_9\text{S}_4$ ,  $\text{Cu}_4\text{S}_5$ ,  $\text{NaCuS}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}_7$ ,  $\text{CuS}$ ] wurden isoliert. (Gazz. chim. ital. 76. 265—71. Juli/Aug. 1946. Mailand, Univ., Ist. di chim. industr.)

MIESSGANG. 358

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**Charles Milton und H. Cecil Spicer**, *Ein elektrisch geheizter Platindraht für den Gebrauch im mineralogischen Laboratorium*. Einfache mikrochem. Heizvorr. für Schmelzpunktsbest. kleiner Substanzmengen. (Amer. Mineralogist 31. 401—03. Juli/Aug. 1946.)

SCHÖTTLER. 370

**Ernest E. Fairbanks**, *Mikrophotographie mittels Kombination von durchfallendem und reflektiertem Licht*. Zur detaillierten opt. Unters. von oolith. Eisenerzen u. allg. von Erzen, die durchsichtige u. undurchsichtige Minerale enthalten, wird eine aus durchfallendem u. reflektiertem Licht kombinierte Beleuchtung vorgeschlagen. Die Aufnahmen eines Eisenerzes bei durchgehendem Licht mit gekreuzten Nicols, bei reflektiertem u. bei kombiniertem Licht zeigen den Vorzug der Methode. (Econ. Geol. 39. 590—92. 1944. Tuscalosa, Alabama, South. Exp. Stat.)

LINDBERG. 370

**P. Terpstra und R. Ter Veld**, *Viola's Zonengesetz*. Krit. Stellungnahme zu VIOLAS Zonengesetz, das in die Lehrbücher ohne Kommentar übernommen wurde. Es ist kein allgemeines Gesetz u. nur gültig, wenn die kristallographischen Achsen u. die Bezugsfläche entsprechend den Gesetzen der Kristallographie in bezug auf die Symmetrieelemente richtig gewählt werden. (Amer. Mineralogist 31. 386—94. Juli/Aug. 1946. Groningen, Niederl., Crystallogr. Inst.)

W. FABER. 372

**Charles Palache, W. E. Richmond und C. W. Wolfe**, *Über Amblygonit*. 2 neue Vorkommen von Amblygoniten bei Hebron und Newry/Maine, lieferten meßbare Kristalle. Neue Elemente, die auf Röntgenunters. basieren, fordern eine von DANA abweichende Darstellung. Die Transformationsmatrix von DANA zu der der Vff. ist 001/011/100.  $a : b : c = 0,7255 : 1 : 0,7028$ ;  $\alpha = 111^\circ 59,5'$ ;  $\beta = 97^\circ 46,5'$ ;  $\gamma = 68^\circ 16,5'$ . Die Zelle enthält 2  $[\text{LiAlPO}_4(\text{OH}, \text{F})]$ . Die neue Winkeltafel enthält neben den früher bekannten Formen 10 neue Formen. (Amer. Mineralogist 28. 39—53. Jan. 1943.)

DORNBERGER. 372



**Angelo Bellanca**, *Über die Struktur des Aphthitalits*. (Vgl. C. 1942. II. 753.) Aphthitalit,  $D_{20} = 2,6970$ , krist. in der ditrigonalen skalenoeedr. Klasse mit  $a_0 = 5,643$ ,  $c_0 = 7,279$ . Die Elementarzelle enthält 2 Moll.  $\text{KNaSO}_4$ . Raumgruppe  $D_{3d}^{23}$ . Die Struktur besteht aus Ketten von  $\text{K}-\text{SO}_3$  mit in parallel zur c-Achse laufenden Kanälen, in denen die Na-Atome angeordnet sind. Brechungsindices  $\omega_{Na} = 1,4882$ ,  $\epsilon_{Na} = 1,499$ . (Periodico Mineralog. 14. 67—98. 1943. Rom, Univ., Ist. di Mineralog.)  
R. K. MÜLLER. 372

**Angelo Bellanca**, *Untersuchungen über die kristallemischen Beziehungen zwischen Aphthitalit und Palmierit*. (Vgl. vorst. Ref.) Zwischen Aphthitalit (I,  $\text{KNaSO}_4$ ) u. Palmierit (II) =  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  besteht keine Isomorphie. Nachdem die frühere Unters. für I Raumgruppe  $D_{3d}^{23}$ , ergeben hat, wird nun für II Raumgruppe  $D_{3d}^{23}$  festgestellt. Die Gitterparameter von II sind:  $a_0 = 5,580$  (Å),  $b_0 = 9,640$ ,  $c_0 = 20,680$ ;  $\alpha_{rb} = 7,650$ ,  $\alpha_{rb} 43^\circ$  ( $Z = 1$ ). Auf Grund der PATTERSON-Projektionen werden die Lagen der einzelnen Atome im Gitter berechnet. (Ric. sci. Ricostruzione 16. 1254—55. Sept. 1946. Rom, Centro di min. e petrogr.) R. K. MÜLLER. 372

**P. Leander Fehr**, *Zur Morphologie des Axinitis*. Als erstes Beispiel für morpholog. Unters. in einer niedrig symm. Kristallklasse dient der triklin. Axinit. Unter der bestehenden Wahlfreiheit wurden bisher 16 Aufstellungen vorgeschlagen; Formeln zur einheitlichen Umdizierung auf die röntgenograph. u. nach den Pseudosymm. bes. passend erscheinende Aufstellung nach GOLDSCHMIDT (Winkeltabellen 1897) werden angegeben. Bezogen auf diese Aufstellung muß für die Elemente des Axinitis ein auf ältere Literatur zurückgehender Fehler wie folgt berichtigt werden:  $a:b:c = 0,7812:1:0,9771$ ,  $\alpha = 88^\circ 11'$ ,  $\beta = 82^\circ 1'$ ,  $\gamma = 77^\circ 22'$ . — Von 161 genannten Formen (Pinakoide) werden 28 nach Diskussion gestrichen. 121 der restlichen Formen aus dem Material von 67 gesicherten Fundorten gestatten die Best. der Fundortpersistenz nach NIGGLI: 7 Leitformen, von denen zum Unterschied von höher symm. Kristallen nicht alle, sondern nur (010), (0 $\bar{1}$ 1), (110) u. (1 $\bar{2}$ 1) habitusbestimmend auftreten, sind bei mehr als 70% der Fundorte ausgebildet; 97 individuelle Formen, darunter (2 $\bar{1}$ 1), (201), (120) u. hochindizierte Flächen, sind bei höchstens 7,5% der Fundorte ausgebildet. — Zur Best. der Kombinationspersistenz dienten 221 verschied., z. T. neu vermessene Kombinationen: 6 Formen, darunter die habitusbestimmenden, treten in mehr als 70% der Kombinationen auf, 84 Formen in weniger als 10%. Am häufigsten sind Kombinationen mit 8 Formen. — Sämtliche Formen lassen sich in 15 Zonen, die wie bei höher symm. Kristallen durchweg niedrig indiziert befunden werden, unterbringen; in [001] bereits 52 Formen. — Die höher persistenten Flächen treten zu pseudokub. u. zu pseudohexagonalen Formen zusammen, so daß die c-Achse zugleich als 4- u. 6-zählig gedeutet werden kann. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 23. 1—71. 1943.) LOCHMANN. 372

**Angelo Bellanca**, *Über die Struktur des Chloromanganocalcits*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1947. E. 1237 ref. Arbeit. (Ric. sci. Ricostruzione 16. 1109—10. Aug. 1946.)  
R. K. MÜLLER. 372

**W. Epprecht und E. Brandenberger**, *Die Entwässerung von Chrysotil und Antigorit*. Auf Grund von Röntgen-Drehkristallaufnahmen und Entwässerungskurven von 10 verschied. Chrysotilsorten und einem Antigorit werden die Beziehungen unter diesen beiden Kristallarten näher betrachtet. Die Ergebnisse sprechen beim Chrysotil für eine der von BRAGG-WARREN vorgeschlagenen ähnliche Struktur, beim Antigorit für die von ARUJA vorgeschlagene reine Schichtstruktur. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 26. 229—56. 1946. Zürich, Univ. u. E. T. H., Mineralog. Inst.)  
LENZ. 372

**Alexander Köhler**, *Bemerkungen zu Temperungsversuchen an Feldspäten*. Aus den Ergebnissen von Temperverss. (19 Literaturzitate) folgt, daß nur solche Feldspäte die Hochtemperaturoptik annehmen, die sie schon einmal besaßen u. die durch langsame natürliche Abkühlung allmählich die Tieftemperaturoptik angenommen haben. Es bleiben wahrscheinlich Reststrukturen der Hochtemperaturform bei der Abkühlung metastabil erhalten, die beim Hinaufheizen die Umgruppierung des Kristallgitters erleichtern. (Neues Jb. Mineralog. Geol. Paläontol., Mh., Abt. A 1944. 280—84. Dez. Posen, Univ., Min.-petr. Inst.)  
OPPERMANN. 372

**J. Orsel**, *Mikroskopische Eigenschaften des Lepidokrokit im reflektierten, polarisierten Licht*. Vf. untersucht Lepidokrokit von Siegen u. Saint-Pierre-la-Cour (Mayenne) u. vergleicht ihn mit dem anderer Fundorte. Opt. Achsenebene (100), spitze Bisektrix normal (010) (Spaltebene),  $2V = 83^\circ$ , genügend stark polychroitisch.

Absorption  $n_{\gamma} > n_{\beta} > n_{\alpha}$ , zum Unterschied von *Goethit*, bei dem das Maximum der Absorption in  $n_{\alpha}$  ist. Reflexionsvermögen  $R_{\gamma} = 0,185$ ,  $R_{\beta} = 0,141$ ,  $R_{\alpha} = 0,102$ . Wird Lepidokrokit einige Sek. auf 300—400° erhitzt, so wird er magnet. u. ergibt nach Abkühlung das Pulverdiagramm des kub.  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . (Bull. Soc. franç. Minéralog. 69. 42—45. Jan./Dez. 1946.)

HILLER. 372

**Duncan McConnell**, *Röntgendaten einiger Phosphatminerale*. Röntgenograph. wurden mehrere Mineralien der Alunit- u. Jarositgruppe untersucht. Die Alunitgruppe enthält Al-führende Sulfate, Sulfatphosphate u. Phosphate; ähnliche, Fe-enhaltende Mineralien werden der Jarositgruppe zugeordnet. Angegeben werden die Daten der Pulverdiagramme von *Pseudowavellit* I), *Dusserit* (II) u. *Woodhouseit*. I gehört zur Alunitgruppe, II zur Jarositgruppe. Chem. Analysen von I: CaO 13,8(%) ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  36,8;  $\text{P}_2\text{O}_5$  30,3;  $\text{H}_2\text{O}$  18,0; II CaO 0,08(%) ; BaO 20,93;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  34,57;  $\text{As}_2\text{O}_3$  31,23;  $\text{H}_2\text{O}$  9,30; unlösl. 4,10. Die ideale Formel für I ist  $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die für II  $\text{BaFe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Aufnahmen an *Sarcopsid* ergaben, daß dieses Mineral nicht direkt mit *Triplit* verwandt ist, obwohl wegen der chem. Ähnlichkeit eine isomorphe Beziehung zu bestehen scheint. Aufnahmen an *Wagnerit* zeigten, daß der *Sarcopsid* nicht zu der *Wagnerit*gruppe gehört. Ebenso ergeben Diagramme von *Triphylit*, daß dieses u. *Sarcopsid* nicht isomorph sind. — Weitere Aufnahmen ergaben, daß einige Mineralien nahezu ident. Diagramme geben, wie *Wavellit* oder *Türkis* oder wie die Diagramme beider Mineralien zusammen. Auf Grund dieser Unterss. sind *Callanit*, *Coeruleolactit* u. *Zepharovicht* als Mineralnamen zu streichen. — Als röntgenamorph erwiesen sich die Mineralien *Kehoelit*, *Evansit*, *Richellit*, *Diadochit* u. *Borickit*. Andererseits gaben die angeblich amorphen Mineralien *Collophan*, *Griphit*, *Delvauxit* u. *Palmerit* gute Röntgendigramme. (Amer. J. Sci. 240. 649—57. Sept. 1942. Denver, Col.) GOTTFRIED. 372

**Viktor Zsivny**, *Vivianit von Kisbánya (Ungarn, Comitat Szatmár)*. Kristallograph. Beschreibung eines ungewöhnlich großen Kristallstocks von *Vivianit*, 141 g schwer, aus parallel verwachsenen Individuen von bläulichgrüner Farbe, in 28 mm Schichtdicke noch durchscheinend. Ältere Begleitminerale sind Eisenspat u. Magnetkies. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 23. 261—64. 1943. 1 Tafel. Budapest, Nemzeti Muzeum, mineralog.-petrograph. Abt.) LOCHMANN. 372

**A. Lepape**, *Über den Anteil von Stickstoff in der Erdkruste*. Es wird die Verteilung des N in der Erdatmosphäre in verschied. Höhen, auch der gesamten Menge nach, bekanntgegeben. In kristallinen Gesteinen finden sich gelegentlich ebenfalls bemerkenswerte Mengen N, ebenso in gewissen Sedimenten. Die gesamte N-Menge in der Atmosphäre u. Lithosphäre (so weit sie uns bekannt ist) wird auf  $4,8 \cdot 10^{21}$  g geschätzt, wovon  $3,9 \cdot 10^{21}$  g auf die Atmosphäre,  $0,9 \cdot 10^{21}$  g auf die Gesteinskruste entfallen. N ist damit bezüglich seines Anteils am Gesamthaushalt nicht wie bisher angenommen, mit 0,030 %, sondern mit 0,023 % anzusetzen. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 66. 389—408. Jan./Juni 1943.) ZEDLITZ. 378

**Tom. F. W. Barth und Brynjolf Bruun**, *Fluor in dem petrographischen Gebiet von Oslo*. Der durchschnittliche F-Geh. der hauptsächlich magmat. Gesteine des Osloer Gebietes (*Essexit*, *Akerit*, *Kjelsåsit* (I), *Lardalit* (II), *Nordmarkit*, *Tønsbergit*, *Ekerit*, *Elpidit* u. *Biotit-Granit* (III) liegt zwischen 0,063(%) in III u. 0,090 in I u. II. Der Kalkstein von Oslo enthält 0,03 F, *Schiefer* 0,05 F u. *Hornfels* 0,07 F. (Skr. norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat. naturvidensk. Kl. 1945. Nr. 8. 5—12. Oslo, Mineralog. Inst.) FORCHE. 378

**R. Fouquet**, *Eine einfache Methode zur Untersuchung alluvialer Anschwemmungen*. Zur Trennung nach Korngröße u. D. gemischter Ablagerungen bedient man sich zweckmäßig eines 10—15 cm langen u. 8—10 mm weiten Rohres mit Bodenschluß u. Stopfen. Durch Drehung um die Längsachse u. langsames Neigen tritt eine Trennung der Teilchen ein, die nun gut mit der Lupe betrachtet werden können. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 69. 65—66. Jan./Dez. 1946.) ZEDLITZ. 378

**Raphael Ed. Liesegang**, *Geologische Bänderungen durch Diffusion und Kapillarität*. Vf. zieht Vergleiche zwischen den Verteilungsformen bei Flüssigkeitsbewegungen durch kapillaren Sog und Strukturbildungen in Gesteinen. Er schildert die Unterschiede der Ringblgd. in der Papierchromatographie je nachdem, ob die Kapillarkrft. oder die Diffusion maßgebend ist. Bei Achat und Münzberger Sandstein scheinen ähnliche Vorgänge die Bänderung bewirkt zu haben. Doch ist die Unterscheidung zwischen Kapillarität und Diffusion hier noch nicht ohne weiteres möglich. (Chem. d. Erde 15. 420—23. 1945. Inst. für Kolloidforschung.)

V. SCHIESZL. 378



**F. Morgan**, *Die Änderungen der Gamma-Aktivität radioaktiver Mineralien in Abhängigkeit von der Teilchengröße*. Bei verschied. techn. Anwendungen wird ein radioakt. Zusatz zur Prüfung der Durchmischung von Materialien verwendet. Zur Testung ist die Kenntnis der Intensität der  $\gamma$ -Aktivität unerlässlich. Diese wird jedoch abhängig von der Teilchengröße (z. B. beim Carnotit) gefunden, was durch den geolog. Bildungsprozeß der Gesteine erklärt werden kann. (Physic. Rev. [2] 65. 352. 15/6. 1944. Gulf Res. and Development Co.) STAGE. 378

**H. Hirschi**, *Radioaktive Messungen in bezug auf Uranlagerstätten*. Es werden allg. Richtlinien zur Best. des U-Geh. von Gesteinsproben mit empfindlichen Elektrometern mitgeteilt, wobei zu quantitativen Best. der Geh. ein geeichtes Vergleichspräp. (Pechblende) herangezogen wird. Eine andere Meth. geht von der HCl-Lsg. der gepulverten Gesteinsprobe aus, deren Emanationsabgabe elektrometr. gemessen wird. Zweckmäßig werden beide Verff. neben einander angewandt u. ausgewertet. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 26. 28—33. 1946. Erlen/Schweiz.) REUSSE. 378

**Herman Yagoda**, *Radiokolloid-Aggregate in Uranmineralien*. Bei einigen Uranmineralien, so an oberflächlich in Gummierz umgewandeltem Uraninit, an Autunit, bei Pechblende u. an der Grenze zwischen Uraninit u. Uranophan wurden Einschlüsse von Radiokolloiden beobachtet, deren  $\alpha$ -Strahlaktivität die der n. Uranerze etwa um das 50fache übertraf. Ein Vgl. mit künstlichen Radiokolloiden läßt annehmen, daß es sich um  $RaSO_4$  handelt. Die Radiokolloide dürften jetzt im wesentlichen aus  $^{206}PbSO_4$  bestehen mit 0,003%  $RaSO_4$ , ihr Alter liegt bei 20000 Jahren. Sie sind mit Ammoniumacetat herauslösbar. Das Ra ist also um das 150fache angereichert. (Amer. Mineralogist 31. 462—70. Sept./Okt. 1946. Bethesda, Maryland, Ind. Hygiene Res. Labor., National Inst. of Health.) WIEDEMANN. 378

**Esper S. Larsen und Norman B. Keevil**, *Die Verteilung von Helium und die Radioaktivität in Gesteinen*. 3. Mitt. *Radioaktivität und Petrologie einiger californischer Intrusionen*. (2. vgl. C. 1946. II. 342.) Als Teil einer umfassenden petrograph. Unters. von Granitintrusionen in Südkalifornien wurden von Mineralien, die 3 frischen Proben entstammten, He-Geh.- u. Radioaktivitätsbest. gemacht. Die Verteilung der Radioaktivität in den Intrusivgesteinen erwies sich als ungleichmäßig. Die Hauptmasse der radioakt. Elemente ging in die Erstausscheidungen (Zirkon, Apatit, Titanit). Die Messungen der Radioaktivität ergaben für akzessor. Mineralien 100—1000fach höhere Werte als für Hauptgemengteile. Nach ihrer Fähigkeit He festzuhalten, wird folgende Rangordnung der Mineralien aufgestellt: *Hornblende, Biotit, Quarz, Apatit, Feldspat, Titanit, Zirkon*. In Übereinstimmung mit Altersbestst. auf Grund des He-Geh. u. dem Befund der Feldurter. haben die frühesten Intrusionen der Batholithe Südkaliforniens bereits im Jura stattgefunden. (Amer. J. Sci. 240. 204—15. März 1942. Cambridge, Mass. Harvard Univ., and Toronto, Canada, Univ. of Toronto.) PINKOW. 378

**N. B. Keevil, A. W. Jolliffe und E. S. Larsen**, *Die Verteilung von Helium und die Radioaktivität in Gesteinen*. 4. Mitt. *Altersbestimmungen von Diabas und Granodioriten von Yellowknife, Northwest Territories, Canada, durch Helium*. (3. vgl. vorst. Ref.) Um die Grenzen der He-Meth. bei der Altersbest. von Gesteinen zu überprüfen, wurde der He-Geh. eines Diabases und seiner Komponenten bestimmt. Da die dabei gefundenen Werte höher lagen als die von Granodioriten, welche von diesem Diabas durchbrochen werden, wird gefolgert, daß die He-Methode in derartigen Fällen unzuverlässig ist, selbst wenn Korrekturen auf der Basis gleicher He-Bindung vorgenommen werden. — Ein Vgl. der Ergebnisse mit den für die Algoman-Intrusiva erhaltenen Werten läßt darauf schließen, daß sowohl die Diabasgänge als auch die spätere Faltung und die Mineralisation altersmäßig ins Postalgoman zu stellen sind. — Magnetitkonzentrate von Diabasproben ergaben abnorm hohe He-Gehh., die auf Zufuhr magmat. He während der Kristallisation zurückgeführt werden. Pyroxene und Olivine waren in wesentlich geringerem Maße mit He angereichert. Maf. Mineralien erwiesen sich stärker radioakt. als felsische. Damit ist die Verwendbarkeit von Magnetit bei Altersbestst. mit der He-Meth. in Frage gestellt. (Amer. J. Sci. 240. 831—46. Dez. 1942.) PINKOW. 378

**Torsten Krokström**, *Feldspatisierung und Boudinage (ac-Kluftbildung) in einem Quarzgeröll des Västervik-Gebietes*. Es handelt sich um die Rekonstruktion der Entstehungsgeschichte eines etwa 30 cm großen, mineralog. bemerkenswert zusammengesetzten Quarzgerölles. Nach psammit. Sedimentation unter Einschluß von Turmalin, Biotit u. Fe-Erz erfolgte Diagenese u. Verbackung in nicht zu großer Tiefe, dann Rekristallisation, Transport des Bors u. Faltung. Dabei wurde der

Turmalin unter starken pt-Bedingungen zerbrochen, Quarz infiltriert u. bei Rheimorphismus Na u. K zugeführt, womit eine Volumvergrößerung verbunden war. Durch den hierbei entstehenden Stress u. Druck erfolgte die Boudinage (ac-Kluft-bldg.) der Turmaline. (Bull. geol. Instn. Univ. Upsala 31. 389—400. 1946.)

ZEDLITZ. 378

**N. Jayaraman**, *Chemische Untersuchung des Nellore-Berylls und die Ursache seiner Färbung*. Die Nellore-Berylle kommen als tiefblaue, blaßblaue, lichtapfeldgrüne, blaßgrünlichblaue bis grünlichgelbe u. farblose Steine vor. Durch 5std. Erhitzen auf 500° färben sich die grünen u. grünlichgelben Varietäten blaßblau bis schmutzig blaßblau. Die Farbe beruht auf dem Fe-Geh., u. zwar sind die blauen Berylle reich an Fe<sup>III</sup>-Ionen, die grünen an Fe<sup>II</sup>-Ionen. Die farblosen Berylle haben die chem. Zus.  $6(\text{BeO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{FeO}) \cdot 2(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 12\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die blauen führen bei sonst gleicher Zus. statt 1 H<sub>2</sub>O nur  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O. (J. Indian Inst. Sci., A 23 A. 30—35. 1940. Bangalore, Dep. of Pure & Applied Chem., Indian Inst. of Science.)

OPPERMANN. 380

**N. Jayaraman**, *Über den Ursprung des Charnockits*. Unters. der Quarze u. der in ihnen eingeschlossenen Rutilnadeln u. koll. Titanverbb. in Charnockitdünn-schliffen ergab, daß die Charnockite magmat. Ursprungs sind. Sie wurden in den späteren Stadien der Verfestigung leicht metamorphosiert. (J. Indian Inst. Sci., A 23 A. 21—24. 1940. Bangalore, Dep. of Pure & Applied Chem., Indian Inst. of Science.)

OPPERMANN. 380

**N. Jayaraman**, *Chemische und mineralogische Untersuchung des Cölestins aus den Phosphatknollen der Kreidefelsen von Trichy*. Cölestin findet sich in den Phosphatknollen meist in Form unregelmäßiger Massen u. gestaltloser farbloser Körner, Kristalle sind selten; spez. Gew. 3,9785—3,9853, chem. Zus. 97(%) SrSO<sub>4</sub>, 1,2 BaSO<sub>4</sub>, 0,6 CaSO<sub>4</sub>. Die Kristalle sind 1—12 mm groß u. 0,5—4 mm dick. Achsenverhältnis a : b : c = 0,7803—08 : 1 : 1,2799—1,2817 u. die Brechungsindizes  $\alpha = 1,6219$ —23,  $\beta = 1,6238$ —39,  $\gamma = 1,6311$ —13 (Na-Licht). (J. Indian Inst. Sci., A 23 A. 11—20. 1940.)

OPPERMANN. 380

**N. Jayaraman**, *Die Bildung des Cölestins in den Kreideschichten von Trichy*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Cölestin in den Kreideschichten von Trichy ist eine sekundäre Bildung. Vf. nimmt an, daß Radiolarien das Sr dem W. entzogen u. anreicherten u. sich später aus ihren Sr-haltigen Schalen u. stark CO<sub>2</sub>-haltigem W. Sr(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsgg. bildeten. Aus diesen Lsgg. wurde das Sr durch Gips als Cölestin abgeschieden. (J. Indian Inst. Sci., A 23 A. 25—26. 1940.)

OPPERMANN. 380

**Sture Landergrén**, *Geochemische Untersuchungen über die Eisenerze des Grängesbergfeldes*. Eine große Anzahl von Fe-Erzproben des schwed. Grängesbergfeldes wurde chem. u. spektrograph. analysiert, um Aufschluß zu erhalten über die Verteilung bestimmter Gruppen von Elementen in den Erzen u. damit über die Anreicherungsprozesse, die zu deren Entstehung führten. An Hand der geochem. Verteilungsgesetze von V. M. GOLDSCHMIDT läßt sich zeigen, daß Fe u. die Ferride (Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni) im Verlauf der primären magmat. Differentiation covariant sind. Die untersuchten Erze zeigen einen so großen Unterschub an Ferriden (außer V), daß sie nicht einem prim. magmat. Differentiationsprozeß der oberen Lithosphäre entstammen können. Die lithophilen Elemente Li, Rb, Sr u. Ba zeigen keine absol. Anreicherung in den Grängesbergerzen im Vgl. mit ihrem Geh. in der oberen Lithosphäre. Die Erze können daher auch nicht als pneumotekt. Restmagma angesehen werden. Aus geochem. Gründen dürften die Grängesbergerze durch sekundärmagmat. Prozesse entstanden sein, die sich an einem Material abspielten, in dem die Anreicherung des Fe schon in der exogenen Phase eines Kreislaufs innerhalb der oberen Lithosphäre stattgefunden hatte. 38 Literaturzitate. (Ing. Vetensk. Akad., Handl. 1943. Nr. 172. 1—71. Stockholm, Geolog. Untersuchungsamt, Geochem. Labor.)

BECKMANN. 380

**Jacques Bénard, André Michel und Georges Chaudron**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen der Oolithe in den Eisenmineralien Lothringens*. Die durch Schwere-lsgg. getrennten Bestandteile der oolith. Eisenerze verschied. Gruben Lothringens werden durch Thermoanalyse u. mit Hilfe von Röntgenstrahlen untersucht, um die mineral. Anteile definieren u. die Bindungsform des Fe an die Hydrate ermitteln zu können. In Tabellen sind die chem. Zus. verschied. Fundpunkte, die Kurven der Thermoanalyse u. die Werte der Parameter angegeben. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 67. 373—81. Juli/Dez. 1944.)

ZEDLITZ. 380



**J. Mélon**, *Epsomit und Melanterit von Vedrin*. Epsomit oder Bittersalz wurde bisher in Belgien nicht gefunden; man hatte ihn bisher mit *Pickeringit* verwechselt, der also für Belgien zu streichen ist. Die opt. Daten des Magnesiumsulfates, das 8 verschied. Wasseranteile enthalten kann, sind:  $n_D = 1,460$ ,  $n_a = 1,536$ , Doppelbrechung 0,025, Achsenwinkel  $2V = 49^\circ$ . Der Fe-Geh. (chem. Analyse) ist sehr gering, so daß es sich hier um ein außergewöhnlich „reines“ Mineral handelt. Auch Melanterit oder Eisenvitriol wurde an der gleichen Stelle in stalaktit. Ausldg. gefunden; er enthält über 4% MgO, jedoch kein Al, Ca u. Fe<sup>3+</sup>. (Ann. Soc. géol. Belgique, Bull. 67. B 56—B 59. Okt. 1943/Juli 1944.) ZEDLITZ. 380

**V. E. Barnes**, *Feldspat im zentralen Mineralgebiet von Texas*. Vorläufiger Bericht über besondere Feldspatanreicherungen im Llano-County. Die Vorkk. sind vorwiegend an Pegmatitgänge gebunden; chem. Analysen orientieren über die Zus. u. eine spektroskop. Unters. ergab, daß ein Vorkk. bemerkenswerte Mengen an seltenen Elementen enthält (La, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy). (Univ. Texas Publ. 1943. 93 bis 104. 1/1., ausgegeb. 1946.) ZEDLITZ. 380

**C. O. Harvey**, *Einige Notizen über die Berechnung der Molekularformel für Glaukonit*. An Hand krit. Betrachtungen der Analysenauswertungen von HENDRICKS u. ROSS (vgl. C. 1945. II. 1584) u. eigener Unterss. kommt Vf. zu anderen Formelwerten für den Glaukonit. Als Grundlage dienen ihm die Analysenwerte von HENDRICKS u. ROSS sowie eigene von einer Probe aus den Glaukonitsanden des mittleren Teiles der Braklesham Beds, Chobham Common, Surrey. 50,40(%) SiO<sub>2</sub>, 6,46 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,09 TiO<sub>2</sub>, 20,17 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,43 FeO, 0,02 MnO, 0,03 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,34 MgO, Spur Li<sub>2</sub>O, 7,57 K<sub>2</sub>O, 0,11 Na<sub>2</sub>O, 0,02 Rb<sub>2</sub>O, 5,02 H<sub>2</sub>O (über 105°), 4,06 H<sub>2</sub>O (unter 105°), 0,03 CaO, 0,04 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,03 S; zusammen 99,82%, F < 0,02%. Die beiden Analysenergebnisse sind tabellar. interpretiert. (Amer. Mineralogist 28. 541—43. Sept./Okt. 1943. London, Geological Survey and Museum.) RÖSING. 380

**N. Jayaraman**, *Eine theoretische Diskussion über die chemische Zusammensetzung des Granats auf Grund röntgenographischer Untersuchungen*. Nach Ansicht des Vf. entspricht die Formel  $8[R_3^{II}R_2^{III}(SiO_4)_3]$  am besten der Zus. der Granate, da sie sich aus der Struktur des Elementarpepeds ergibt. Dagegen läßt sich die Mischungslücke zwischen Almandin u. Grossular, Almandin u. Andradit, Andradit u. Pyrop, Pyrop u. Grossular aus der Kristallstruktur der Granate nicht erklären. Sie beruht vielleicht auf den bes. Bedingungen u. der chem. Zus. des umgebenden Gesteins während der Granatbildung. (J. Indian Inst. Sci., A 23 A. 61—75. 1940. Bangalore, Dep. of Pure and Applied Chem., Indian Inst. of Science.)

OPPERMANN. 380

**Pierre Evrard**, *Einführung in die physikalisch-chemische Untersuchung der Metallographie ilmenitischer und titanferromagnetischer Lager. Das Ilmenitvorkommen von Haaland im Gebiet Egersund (Norwegen)*. Zur Unters. der Phasen zwischen Fe u. Ti wurden auch die bekannten Vorkk. von Egersund/Norwegen herangezogen. Die mineralog. Prüfung hat gezeigt, daß zwischen Ilmenit (FeTiO<sub>3</sub>) u. Titanomagnetit (Fe, FeTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) in bezug auf die Verteilung des Hämatit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) besondere Beziehungen bestehen müssen; denn das feinverteilte Auftreten dieses letzteren Minerals verschwindet immer, wenn Titanomagnetit benachbart ist. Die chem. Analysen wurden in ternären Diagrammen widergegeben. Es wird ein Vgl. mit den Vorkommen in Mozambique gezogen, der den Schluß zuläßt, daß weitgehende Übereinstimmung zwischen beiden Lagerstätten besteht. Die Mineralien von Mawili (Mozambique) lassen erkennen, daß der SiO<sub>2</sub>-Geh. Einfl. auf den TiO<sub>2</sub>-Geh. hat. (Ann. Soc. géol. Belgique, Bull. 67. B 110—B 132. Okt. 1943/Juli 1944.) ZEDLITZ. 380

—, *Ilmenorutil von Sierra Leone*. Auf sekundärer Lagerstätte wurden Anreicherungen von Ilmenorutil (TiO<sub>2</sub> mit Nb- u. Ta-Geh.) in Begleitung von Quarz, Melanit u. Biotit gefunden. Aus einer unvollständigen Analyse ist ersichtlich, daß der Geh. an Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 22,6%, an Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 9,4% beträgt. Techn. ist dies Mineral noch nicht verwertbar, da Rutil u. Columbit vorerst besser aufschließbare Rohstoffe darstellen. (Bull. Imp. Inst. 42. 45—47. Jan./März 1944.) ZEDLITZ. 380

**K. Endell und Frederico B. Angeleri**, *Torsionsfestigkeit von Itacolomit*. (Vgl. C. 1938. II. 3969.) Die Torsionskapazität von Itacolomit übertrifft diejenige aller bisher untersuchten Mineralien, sie ist bei 10 kg/cm<sup>2</sup> 6mal größer als die einer feuerfesten Quarzmasse u. 1 1/2mal so groß wie die eines Quarzschiefers. (Inst. Pesquisas tecnol. São Paulo, Bol. 1939. 25—31. April. 1 Tafel.) R. K. MÜLLER. 380

**Olimpia Amati**, *Kaolin der Gegend von Capalbio (Grosseto)*. Die von 3 verschied. Fundstellen entnommenen Proben erwiesen sich bei chem. u. petrograph. Unters. als ziemlich gleichmäßige Gemische von *Halloysit* u. *Kaolinit*. (Rend. Accad. Sci. fisiche mat., Napoli [4] 13 (82/84). 344—46. Okt. 1942/Dez. 1945. Neapel, Ist. di Chimica Industriale.) GRIMME. 380

**Paul F. Kerr**, *Kaolinit nach Beryll von Alto do Giz, Brasilien*. Es wird eine große Pseudomorphose von Kaolinit nach einem Cs-haltigen Beryll von Alto do Giz, Brasilien, beschrieben; sie wird chem., opt. u. röntgenograph. untersucht. Die Beryllsubstanz ist zu 28,3% durch Kaolinit ersetzt. Die Feldspäte des Pegmatits, in dem der Beryllkristall gefunden wurde, sind durch Verwitterung weitgehend kaolinisiert, so daß die Entstehung der Pseudomorphose auch darauf zurückgeführt wird; daneben wird jedoch auch eine hydrothermale Einw. angenommen. (Amer. Mineralogist 31. 435—42. Sept./Okt. 1946. New York City, Columbia Univ.) W. FABER. 380

**Vincent P. Gianella**, *Klinoklasit vom Majuba-Berg, Nevada*. Beschreibung der *Klinoklasit*-(Cu-Arsenat)-Lagerstätte, wo er mit Malachit, Azurit und Eisenoxydhydraten vergesellschaftet ist. Kurze Entstehungsgeschichte u. Übersicht über das umliegende Gebiet. (Amer. Mineralogist 31. 259—60. Mai/Juni 1946. Reno, Nev., Univ. of Nevada.) MEINHARDT. 380

**N. Jayaraman**, *Chemische und mineralogische Untersuchung eines Kupfererzes von Mysore*. Das Erz hat eine schmutzig braune Farbe u. kommt hart u. kompakt u. als gebleichtes erdiges Pulver vor. Es enthält Cu in Form von *Malachit*, *Azurit*, *Cuprit* u. einem *Cu-Silicat*. Fe liegt vermutlich als wasserhaltiges Oxyd vor, es ist zu 55,52% in dem Erz vorhanden. Mit HCl (1:20) kann man das Cu extrahieren, ohne nennenswerte Mengen Fe zu lösen. (J. Indian Inst. Sci., A 23 A. 53—60. 1940. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dep. of Pure and Applied Chem.) OPFERMANN. 380

**Robert Delavault**, *Wirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Muskovit*. Vf. berichtet über die Einw. von heißen HF auf Muskovit. Zwei Gruppen von Ätzfiguren lassen sich unterscheiden, regelmäßige, die vom Gitterbau abhängig sind u. unregelmäßige, die von Baufehlern u. Fremdeinschlüssen bedingt sind. Beobachtungen über den Ätzvorgang u. die Ätzgeschwindigkeit. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 215. 582—84. Dez. 1942.) HILLER. 380

**Iyotirmoy Das-Gupta**, *Mikrochemische Untersuchung von geflecktem Muskovit*. Zwischen den Schichten von Muskovit aus Nellore (Indien) finden sich kleine, schwarze Flecken. Unter Anwendung der in (C. 1946. II. 1257) beschriebenen Meth. wurde nachgewiesen, daß es sich um *Magnetit*-Einlagerungen handelt. (J. Indian chem. Soc. 18. 381—82. Juli 1941. Calcutta, Univ. Coll. of Science and Technol.) BAUR. 380

**William H. Dennen**, *Eine Nickel-Lagerstätte bei Dracut, Massachusetts*. Es wird eine kleine *Magnetkies*-*Pentlandit*-*Kupferkies*-Lagerstätte zwischen Lawrence u. Lowell beschrieben, die an einen Norit in kambr. Quarziten gebunden ist. Die an sich für diesen Lagerstätten typ. charakterist. Minerale u. die geolog. Situation werden ausführlich behandelt. Der *Pentlandit* wird z. T. netzartig von *Violarit* verdrängt. *Magnetit* zeigt verschied. Habitus u. Assoziationen auf Grund verschied. Bldg.-Perioden. *Ilmenit* kommt hauptsächlich im Nebengestein vor. Die Lagerstätte wurde am Ende der magmat. Periode, vor Beginn hydrothermalen Tätigkeit gebildet. (Econ. Geol. 38. 25—55. Jan./Febr. 1943. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) HILLER. 380

**P. Kokkoros**, *Röntgenographische Untersuchung von Penfieldit*. 1 mm lange u. 0,5 mm dicke, klare, durchsichtige Kristalle von Penfieldit ( $Pb_3Cl_4O$ ) wurden parallel zur *a*-Achse geschnitten u. durch Drehung um die *a*-u. *c*-Achse u. Anwendung von CuK-Strahlung (12 mA, 45 kV) Schichtlinien- u. WEISSENBERG-Aufnahmen der Äquatorlinie erhalten. Wenn die Vervielfachung der einzelnen Reflexe infolge Überstruktur unberücksichtigt bleibt, sind die Gitterkonstanten  $a = 11,35 \text{ \AA}$  u.  $c = 4,06 \text{ \AA}$ . Für den Winkel zwischen Basisfläche u. der Pyramide II. Ordnung ergab sich aus zahlreichen Messungen an verschied. Kristallen der Winkelwert zu ca.  $40^\circ 38'$  (nach Penfield  $41^\circ 53'$ ). Das untersuchte Mineral kommt bei Laurion (Griechenland) vor u. findet sich neben anderen Verb. der Bleioxychloridgruppe als Neubldg. in Bleischlacken, die von Metallarbeitern ins Meer geworfen wurden. Aus ihnen sind sie durch die Einw. der Chloride des Meeresswassers entstanden. Die meisten Kristalle einer in der Sammlung des Mineralog. Museums der Univ. Athen



befindlichen Stufe sind ungewöhnlich groß. Sie sind parallel zur hexagonalen Achse 1,5—2 cm lang, 0,4—0,5 cm dick u. werden durch die Flächen (1010) (0001), zuweilen auch von Flächen einer Pyramide II. Ordnung begrenzt. Die röntgenograph. untersuchten Kristalle stammen von der gleichen Stufe. (Praktika Akad. Athenon 15. 340—43. 1940. [Orig.: deutsch.] OPPERMAN. 380

**Richard E. Stoiber, Carl Tolman und Robert D. Butler, Die Geologie der Lagerstätten von Quarzkristallen.** Erwähnt werden die Lagerstätten von Australien, Guatemala, Kolumbien, Madagaskar, USA, ausführlich besprochen diejenigen von Brasilien, die beinahe den gesamten Bedarf an Quarzkristallen der USA liefern. (Amer. Mineralogist 30. 245—68. Mai/Juni 1945.) W. FABER. 380

**H. Buttgenbach, Die natürlichen Modifikationen des Quarzes.** Diese histor., kristallphysikal. Monographie schildert die Entstehung, die Eigentümlichkeiten in Gestalt u. Verh. sowie die Umwandlungsmöglichkeiten der vielen aus  $\text{SiO}_2$  bestehenden Mineralvarietäten vom amorphen Lechatelierit bis zur Hochtemp.-Modifikation des Hohercristobalits. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 30. 516 bis 528. 1944.) ZEDLITZ. 380

**Earl Ingerson und Joseph L. Ramsch, Der Ursprung der Form von Quarzsandkörnern.** Quarzkörner in metamorphen Gesteinen sind meist nach der c-Achse gestreckt. Ähnliches wurde auch an nicht metamorphosierte Sandsteinen beobachtet. Daneben gibt es eine Erstreckung nach dem Einheitsrhomboeder. Zur Erklärung wurden Verss. angestellt, die ergaben: Bei manchen Quarzen zeigt sich eine Tendenz zur Absonderung nach dem Rhomboeder, jedoch niemals nach der c-Achse. Quarzkörner aus verwitterten, aber nicht verformten Metamorphiten neigen zur Erstreckung nach der Prismen- u. Rhomboederfläche. Quarz ist härter auf der Prismenfläche als senkrecht dazu. Es wird geschlossen, daß die Erstreckung der Quarzsandkörner eher der Originalform entspricht als der Formänderung beim Transport. (Amer. Mineralogist 27. 595—606. Sept. 1942. Washington, Carnegie Inst., Geophysic. Labor.) HILLER. 380

**Lord Rayleigh, Die endliche Form von natürlichen und künstlichen Kieselsteinen.** (Vgl. C. 1945. II. 1454.) Durch Abnutzung symm. gewordene Kieselsteine können kugelförmig sein oder sich gestreckten oder abgeplatteten Sphäroiden oder Ellipsoiden nähern. Wenn eine Achse viel kürzer als die andere ist, ist der Kieselstein viel flacher als ein Ellipsoid. Die gleichsam kugelförmigen, gestreckten oder abgeplatteten Kieselsteine sind immer an den Polen abgeplattet, u. die sehr abgeplatteten Individuen werden tafelförmig oder sogar konkav an den Polen. Es werden Verss. mit Kreidekiesel beschrieben, die anfänglich gestreckt oder abgeplattet geformt waren; die Veränderung der Gestalt unter Abschürfung wird beobachtet. Sie hängt von den abschürfenden Mitteln ab; als solche werden Stahlmutter, Nägel u. kleine Kugeln verwandt. Im allg. neigen die Achsen dazu, gleich zu werden; dies geschieht aber nicht schnell genug, um die Kugelform zu erreichen, bevor der Kieselstein verschwunden ist. Die anfangs kugelige Form wird an den Polen abgeplattet u. kann konkav werden. Die die Stärke der Abnutzung bestimmenden Umstände werden erörtert. Es wird gezeigt, daß diese Abnutzung nicht nur eine Funktion der örtlichen spezif. Krümmung sein kann. Einfache mechan. Überlegungen zeigen, wie die konkave Form entsteht. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A. 181. 107—18. 2 Tafeln. 31/12. 1942.) WESLY. 380

**L. de Leenheer und G. Waegemans, Über die quantitative Bestimmung von Quarz in Tonen.** Die quantitative Best. von Quarz in Tonen mit Hilfe von Röntgenstrahlen ist unzuverlässig, da über den Intensitätsabfall der interferierenden Strahlen noch immer exakte Angaben fehlen. Die chem. Meth. läßt eine schnelle Best. zu nach den Verf. von KNOPE, von LINE u. ARADINE, von TROSTEL u. WYNNE; auf die letztere Meth. wird näher eingegangen. Sie beruht auf dem Aufschluß des Tones mit Kaliumpyrosulfat u. soll die größten Vorteile bieten, die an einigen Beispielen erörtert werden. Das Ergebnis wird in Prozenten für verschied. Korngrößeklassen angegeben. (Bull. Soc. chim. belges 54. 384—88. Sept./Dez. 1945.) ZEDLITZ. 380

**N. Jayaraman, Nachtrag zu der Abhandlung über blauen Quarz. Eine Antwort auf die Ansicht von Alfred Postelmann in Königsberg.** POSTELMANN'S Ansicht (C. 1937. II. 2660), wonach die blaue Farbe der Quarze beim Erhitzen der Blauquarze infolge Bldg. von Sprüngen verschwindet, in den farblosen Quarzen große Rutilnadeln vorkommen, der Ti-Überschuß bei der chem. Analyse durch das Vorhandensein einer zweiten Generation von sehr feinen Rutilnadeln zu erklären ist, hat sich an den blauen u.

farblosen Quarzen des Charnockits von Pallavaram nicht bestätigt. (J. Indian Inst. Sci., A 23 A. 28—29. 1940. Bangalore, Dep. of Pure and Applied Chem., Indian Inst. of Science.)  
OPPERMANN. 380

**W. Harold Tomlinson**, *Rutil in Harford County, Maryland*. Im Norden des Serpentinergürtels dieser Gegend findet sich an verschied. Stellen Rutil. Er kommt auf Chlorit vor, mit Magnetit, Apatit, Ilmenit, Talk, Biotit, Pyrit u. Zirkon als Begleiter. (Amer. Mineralogist 31. 322—25. Mai/Juni 1946. Springfield, Pa., USA.)  
MEINHARDT. 380

**Robert Greenwood**, *Der Einfluß von chemischen Verunreinigungen auf die Fluoreszenz von Scheelit*. An Hand von spektrograph. Analysen von 54 Scheelitproben, deren Fundorte nicht angegeben sind, versucht Vf. einen Zusammenhang zwischen gefundenen Verunreinigungen u. Fluoreszenzfarbe, die von fahlblau über weiß bis zu gelb wechselt, aufzufinden. Alle Proben enthalten *Si, Al, Mg* u. *Fe*, die wahrscheinlich auf Einschlüsse von Fremdmineralien zurückzuführen sind. Mit steigenden Gehh. von *Mo* bzw. *Mn* wechselt die Fluoreszenzfarbe von blau über weiß, fahlgelb nach gelb. Die andern noch gefundenen Elemente — *Yt, Yb, Ce, Cu* (häufig), *Na, Sr, Pb, Ag, As, Bi, Zn, Zr, Ti, Hg, Cr* — ergeben keine systemat. Veränderung der Fluoreszenzfarbe mit dem Gehalt. (Econ. Geol. 38. 56—64. Jan./Febr. 1943. Pasadena, Calif.)  
W. FABER. 380

**J. M.<sup>a</sup> Albareda**, *Mineralogische Konstitution der Tone*. Zusammenfassender Vortrag an Hand der neueren (einschl. elektronenmkr.) Unters. über die Eigg. der Tonfraktion des Bodens, bes. kolloidchem. Verh. (Hydratation der Kationen, elektrokinet. Potential), Kristallstruktur u. Adsorptionsvermögen der Tonmineralien. Bibliographie. (An. Física Quím. 39. ([5] 5). Suppl. 213—28. Dez. 1943.)  
V. DECHEND. 380

**N. Jayaraman**, *Tremolit und Aktinolith aus dem Dolomitmarmor von Yellandu, Singareni*. Tremolit ist von grauweißer Farbe, spezif. Gew. 2,9962. Die Brechungsindizes  $\alpha = 1,6112$ ,  $\beta = 1,6245$ ,  $\gamma = 1,6366$  (Na-Licht),  $ZAc = +18^\circ$ , chem. Zus.  $(OH)_{1,7}Ca_2(MgFe)_{5,2}(SiAl)_8O_{22}$ . Aktinolith ist blaß schmutziggrün bis graugrün, spezif. Gew. 3,0415. Seine Brechungsindizes für Na-Licht sind  $\alpha = 1,613$ ,  $\beta = 1,628$ ,  $\gamma = 1,639$ ,  $ZAc = +18^\circ$ , chem. Zus.:  $(OH)_{1,9}Ca_2(MgFe)_{5,2}(SiAl)_8O_{22}$ . (J. Indian Inst. Sci., A 23 A. 44—46. 1940. Bangalore, Dep. of Pure and Applied Chem., Indian Inst. of Science.)  
OPPERMANN. 380

**L. Kenneth Wilson**, *Die Wolframlagerstätten der Darwin Hills, Inyo County, California*. Das W kommt als Scheelit (I) in variierender Verbreitung in einer Kalksilicate (Wollastonit, Grossular, Idokras) enthaltenden Gangart in automorphen bis  $\frac{1}{2}$  in. großen Kristallen vor. Andere Begleitmineralien sind z. B. Calcit, Chaledon, Pyrit, Bleiglanz u. gelegentlich Flußpat. Die I-Bldg. erfolgte zumindest zu Anfang bei hoher Temperatur. Ihr folgte die Bldg. von Ag-haltigem Bleiglanz u. in geringerem Maße von Sphalerit, Wismut u. Baryt. Die Mineralisation war an Spalten u. Verwerfungen gebunden. (Econ. Geol. 38. 543—60. Nov. 1943. Darwin, California.)  
OPPERMANN. 380

**H. B. Willman und J. Norman Payne**, *Geologie und Bodenschätze der Quadrangles Marseilles, Ottawa und Streator*. 127 Abb., 43 Tabellen, 29 Karten u. Diagramme. (State Illinois, Divis. State geol. Surv., Bull. 1942. Nr. 66. 13—378. Urbana, Ill., State Geol. Surv. Div.)  
NEY. 382

**Jens A. W. Bugge**, *Die geologische Bedeutung der Diffusion im festen Zustand*. Die phys.-chem. Grundlagen der Diffusion im festen Zustand u. Beispiele für die Anwendung bei der Betrachtung petrograph.-geolog. Probleme an präkambr. Gesteinen Südnorwegens. Im einzelnen werden behandelt: Arendalite, Reaktions-säure in Hyperiten, Cordierit-Anthophyllit-Felse, Skarnfelse, Granite u. Granitpegmatite. (Avh. norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvidensk. Kl. 1945. Nr. 13. 1—59. Oslo, Mineralog. Inst.)  
HILLER. 382

**Th. Hügi**, *Gesteinsbildend wichtige Carbonate und deren Nachweis mittels Färbmethoden*. Die an Carbonatmineralien sowie Gesteinen ausgeführten Bestimmungen ergaben, daß die Färbmethoden verhältnismäßig schnell befriedigende Resultate ergeben. Nach den gemachten Erfahrungen empfiehlt es sich, die Reagenslsg. jeweils frisch herzustellen u. die entstehenden Anfärbungen sofort auf ihre Farbqualität hin zu beurteilen. In Fällen, wo chem. Analysen, Lichtbrechungsmessungen oder röntgenograph. Unters. nicht durchführbar sind, können Calcit, Aragonit, Dolomit, Ankerit, Siderit u. Magnesit durch einen Farbanalysengang ermittelt u. die unter ihnen im Schliß oder Handstück herrschenden Verbandsverhältnisse



kenntlich gemacht werden. Der Analysegang kann aber keinesfalls zur vollständigen Beschreibung aller Mineralien u. Varietäten innerhalb der Carbonate dienen. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 25. 114—40. 1945. Bern.) **OPPERMANN. 385**

**Heinrich M. Huber**, *Physiographie und Genesis der Gesteine im südöstlichen Gotthardmassiv*. Die von P. NIGGLI veranlaßte Arbeit enthält etwa 100 Gesteinsanalysen (Granit bis zu ultrabas. Gesteinen) u. rekonstruiert auf Grund der Lagerung u. der petrograph. Befunde (z. B. in Kontaktgebieten) die geolog. Vorgänge bei den alpinen u. älteren Gebirgsbildungen. (Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 23. 72—260. 4 Tafeln. 1943.) **LOCHMANN. 385**

**S. von Gllszczynski und E. Stoicovici**, *Spurenelemente in Restkristallisationen*. Die 9 mengenmäßig am stärksten in der Erdrinde vertretenen Elemente sind imstande, die 7 Hauptminerale der magmat. Abfolge aufzubauen. Wenn in Mischkristallen einzelne Elemente bis zur Spurengröße herabgedrückt sind, so brauchen es noch keine Spurenelemente im eigentlichen Sinne zu sein. Andererseits können typ. Spurenelemente in den Mineralien der Restkristallisation angereichert sein. Für die gegenseitige Vertretbarkeit wird eine Toleranzgrenze von 25% hinsichtlich des Ionenradius als maßgebend bezeichnet. Die Elemente, die weder direkt noch als Mischungsglieder in die hauptsächlichsten Gesteinsminerale einbaufähig sind, reichern sich in den Restschmelzen an. Sie bilden je nach Ionenradius u. chem. Verwandtschaft teils selbständige Minerale, teils sind sie getarnt. Stets sind die Seltenen Erden u. Hf in der Restkristallisation vertreten. Vff. stellen die wichtigsten Minerale der Restkristallisation nach den Wertigkeiten der lithophilen Elemente zusammen unter Angabe der isomorphen Vertreter u. der Pegmatittypen, in welchen sie gefunden werden. Unter Berücksichtigung der neueren Anschauungen von NIGGLI u. DRESCHER-KADEN über die Entstehung granit. Gesteine sind die Restlösungen nicht allein für die Pegmatitbildung verantwortlich, sondern auch autogene Vorgänge im Verlauf mechan. Deformationen. Daraus folgt, daß das Verhältnis der Spurenelemente zum Gesamtstoffinhalt bei den Graniten magmat. u. sedimentärer Entstehung verschieden sein muß. Auf Grund der dargelegten Erkenntnisse ließen sich präzise Aussagen über Vork. u. Eigg. noch unentdeckter Elemente machen. (Bull. Sect. sci. Acad. roum. 26. Nr. 8. 20 Seiten. 1944. Sep. Freiberg; Timișoara.) **P. HAHN-WEINHEIMER. 385**

**Christoffer Oftedahl**, *Untersuchungen über den Eruptivgesteinskomplex des Oslo-Gebietes*. 6. Mitt. *Über Akerite, Felsite und Rhombenporphyre*. (5. vgl. C. 1946. II. 720.) Bei den im Oslo-Gebiet vorkommenden Akeriten handelt es sich um feinkörnige monzonit. Gesteine mit Plagioklas  $\geq$  Alkalifeldspat, jedoch beträchtlichem Geh. an beiden, u. < 10% Quarz, deren Zus. der Kjelsasit-Larvikit-Serie entspricht. Die allg. Form sind Hornblende-Akerite mit 10—15% dunklen Gemengteilen. Sie treten als Differentiate in Verbindung mit Oslo-Essexiten, an Grenztonen von Plutonkörpern u. als selbständige Intrusionen auf. Die genau untersuchten Intrusionen des Baerumkessels bestehen aus 3 Akerittypen, sowie aus Breccien und 3 Felsitformen, hauptsächlich dem Lathusporphyr, die zumeist ohne erkennbare Grundmasse in verschied. Ausbildungsformen, häufig als plattige Intrusionen, beobachtet werden. Bei der Akerit-Felsit-Serie kommt wegen ihrer Besonderheiten eine Entstehung aus einem relativ trockenem Magma in Betracht, die sich zeitlich an die Bildungsperiode der Kjelsasit-Larvikit-Serie anschloß. Die schon früher von BRÖGGER u. a. untersuchten Rhombenporphyre werden auf Grund vorliegender Analysen u. Dünnschliffe nach modernen Gesichtspunkten diskutiert. (Skr. norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvidensk. Kl. 1946. Nr. 1. 1—51.) **P. HAHN-WEINHEIMER. 385**

**Egil Saether**, *Untersuchungen über den Eruptivgesteinskomplex des Oslo-Gebietes*. 7. Mitt. *Das Gebiet der Laven und Sedimente von Nittedal*. (6. vgl. vorst. Ref.) Es werden in dem beschriebenen Gebiet die meisten der gesteinsbildenden Gruppen des Oslo-Gebietes gefunden: Archaikum, kambr.-silur. Sedimente und perm. Lavaserien mit sauren Intrusionen. Auf den Mineralbestand der einzelnen Lavaschichten wird näher eingegangen. Der Übergang zu den Eruptiva von Nordmark ist im Süden relativ regelmäßig, im Norden sehr unregelmäßig. Die Kontaktzonen zeigen eine ausgeprägte fortschreitende Metamorphose, die eine Grünschiefer-, eine Epidot-Amphibolit- und eine Hornfelsfazies zu unterscheiden gestattet. (Skr. norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvidensk. Kl. 1946. Nr. 6. 1—34.) **P. HAHN-WEINHEIMER. 385**

**Eugen Stoicovici und Gheorghe Pop**, *Beiträge zur petrographischen und bergbaukundlichen Kenntnis der westlichen Landesteile (Banat und Crischana)*. 1. Mitt. *Das*

*Eruptivgestein und Erz von Pătârs, Kreis Timiș-Torontal.* Durch petrograph. Unters. des unweit des linken Mureșufers, bei der Ortschaft Pătârs, vorkommenden diabasartigen Eruptivgesteins wird die völlige Albitisierung des *Feldspates* festgestellt, wobei die Pyroxene u. das Ophit. Gefüge erhalten bleiben. Dieser Vorgang führt zur Bldg. von *Spilit*. In engem Zusammenhang damit steht wahrscheinlich auch die Bldg. Cu-haltiger Minerale sowie die Vergesellschaftung von kompaktem *Pyrit* u. *Hämatit*. Als Umwandlungsprodd. entstehen in der Oxydationszone gediegene Cu u. klumpenartige *Goethit*-Massen, die als *Satinober-Pigment* ausgebeutet werden. (Muzeul mineral.-geol. 8. 98—113. 1943/1944. Sep. Cluj, Inst. de Mineral. Petrogr.)  
H. ROTH/Cluj. 385

**Victor Stanciu und Eugen Stoicovici, Das Ganggestein von Blaj.** Die von 3 Stellen des Berges Șona (bei Blaj [Blasendorf] — Siebenbürgen) beschriebenen verschied. *Andesitarten* gestatten, im Siebenbürg. Becken auf Ergußgesteinvorkommen zu schließen, die Entstehung der zahlreichen vulkan. Tuffe zu erklären u. außerdem die in der Eruptivzone der Westkarpathen beobachteten tekton. Linien in südlicher Richtung zu verlängern. Die petrograph. Beschaffenheit des Andesits deutet auf ausgedehnte Korrosionserscheinungen u. Umwandlung der basalt. Hornblende in Titanmagnetit, Pyroxene u. Plagioklase, die die prim. Amphibole ganz oder teilweise pseudomorph substituieren. (Muzeul mineral.-geol. 8. 1—20. 1943/1944. Sep. Cluj, Inst. de Mineral. Petrogr.)  
H. ROTH/Cluj. 385

**Marc Vuagnat, Über einige Eruptivgesteine der romanischen Voralpen.** Petrograph. Beschreibung einiger Gesteine aus den Freiburger Alpen: einem bei Zweisimmen, Saanenmöser u. Gestaad vorkommenden *Diabas*, einem *Variolit*block von Fenils u. einer *Porphyritbreccie* vom Paß von Jaun. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 24. 378—82. 1944. Genf-Zürich.)  
OPPERMANN. 385

**P. Bearth, Über spätalpine granitische Intrusionen in der Monte-Rosa-Bernhard-Decke.** (Vgl. C. 1945. II. 1460.) Die Beobachtung der granit. Intrusionen in den Paragneisen der Monte-Rosa-Ostwand, der Monte Rosa-Westabdachung sowie der Aufschlüsse am Seewjinenberg ergab, daß die Metamorphose der Paragneise alpinen Charakter hat u. im wesentlichen schon abgeschlossen war, als jene Intrusionen erfolgten. Die granit. Intrusiva selbst sind daher als spätalpin anzusprechen. Der ganze Komplex der Intrusionen scheint genet. zusammenzuhängen u. so der Umfang der granit. Intrusionen spätalpinen Charakters erheblich größer zu sein, als man im allg. bis jetzt vermutete. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 25. 1—22. 1945. Basel.)  
OPPERMANN. 385

**Paolo Gallitelli, Die subalpinen Granite vom Verbano und vom Cusio. Geopetrochemische Eigenschaften, Struktur, Genesis und Beziehungen zu den anderen Granitmassen der Alpen.** Von den untersuchten Graniten wird eine petrograph., chem., Struktur-, Textur- u. Spaltungsanalyse gegeben. Ihre Beziehung zu Kontaktgesteinen u. hercyn. Granitgesteinen anderer Alpenlandschaften werden erörtert. (Atti Mem., Reale Accad. Sci., Lettere Arti, Modena [5] 6. 39—68. 1942/1943.)  
R. K. MÜLLER. 385

**Preston E. Cloud Jr. und Virgil E. Barnes, Die Ellenburger Gruppe in Zentral-Texas.** (Vgl. C. 1946. II. 343.) Abhandlung behandelt die Stratigraphie der Ellenburger Gruppe mit Beschreibung der Gesteine und Fossilien. — 28 Tafeln. (Univ. Texas Publ. 1946. 1—473. 1/6.)  
OPPERMANN. 385

**E. Jérémîne, Erscheinungen der Rekristallisation und der Zerstörung in gabbroiden Gesteinen vom Pallet (Loire-inférieure).** Das Studium des Gabbromassivs am Pallet, das starker Metamorphose u. Zers. unterworfen war, ergab Einzelbeobachtungen mikroskop. Natur über das Ausmaß der Metamorphose über Gänge u. gestreifte Gesteine, bas. Gänge, Rekristallisationserscheinungen, insbesondere an *Pyroxeniten* u. *Beerbachiten*, die auch durch Pneumatolyse verändert wurden. Einige Gesteinsanalysen sind wiedergegeben. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 66. 315—36. Jan./Juni 1943.)  
ZEDLITZ. 385

**W. Harold Tomlinson, Vorkommen von Borosilikaten im Diabas bei Lambertville, New Jersey.** Beschreibung von Diabas-Pegmatiten, innerhalb deren es zu einer Anreicherung von Borosilikaten, besonders von *Axinit* kam neben anderen Mineralien wie *Turmalin*, *Aktinolith*, *Epidot*, *Prehnit*. (Amer. Mineralogist 30. 203—04. März/April 1945. Springfield, Pa.)  
W. FABER. 385

**N. Jayaraman, Cyanit-Granat-Glimmerschiefer von Saidapuram, Nellore.** Das frische Gestein ist von dunkler Farbe u. sehr schieferig. Es besteht bis zu 80% aus *Cyanit*, *Muskovit* u. *Quarz*. *Granat*, *Staurolith*, *Hornblende*, *Biotit*, *Turmalin*,



*Magnetit, Ilmenit u. Sphen* werden ebenfalls häufig gefunden. (J. Indian Inst. Sci., A 23 A. 47—52. 1940. Bangalore, Dep. of Pure and Applied Chem., Indian Inst. of Science.)  
OPPERMANN. 385

**N. Jayaraman**, *Vorkommen und geochemische Bildung der Dolomitmarmore von Yellandu, Singareni (Warangal Distrikt, Hyderabad, Deccan)*. Die Gesteine variieren in der Zus. von Dolomiten mit 1,6%  $\text{CaCO}_3$ -Geh. bis zu Marmoren mit 13,61% Dolomit. Da die älteren Schichten stark dolomit. sind u. der Mg-Geh. in den jüngeren Schichten in steigendem Maße abnimmt, hat der ursprünglich vorhandene Kalkstein vermutlich eine progressive Dolomitisierung erfahren. (J. Indian Inst. Sci., A 23 A. 36—42. 1940. Bangalore, Dep. of Pure and Applied Chem., Indian Inst. of Science.)  
OPPERMANN. 385

**Enrico Abbolito**, *Über die Kieselsteine des Monte Gargano*. Diese auf dem Monte Gargano gefundenen charakterist. Steine haben Durchmesser zwischen 5 u. 10 cm, sie bestehen aus mikrokristallinem Quarz mit einem Kern aus pulverförmigem Quarz, die Hauptverunreinigung ist  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Vermutlich erfolgte das Wachstum von außen nach innen. (Ric. sci. Ricostruzione 16. 925—28. Juli 1946. Centro di mineralogia e petrografia.)  
WIEDEMANN. 385

**H. E. Hawkes jr.**, *Olivin aus Nordkalifornien mit guter Spaltbarkeit*. Gesteine aus der dortigen Gegend wurden infolge ihrer Spaltbarkeit nach (010) u. (100) meist irrtümlich als Pyroxene angesprochen, es handelt sich aber um Olivine, die auch z. T. nach (100) verzwilligt sind. (Amer. Mineralogist 31. 276—83. Mai/Juni 1946.)  
MEINHARDT. 385

**A. von Moos**, *Kristallsandsteine der Rhätformation im schweizerischen Jura-gebirge*. Die 23 untersuchten Sandsteinproben bestanden zu 91—99% aus Quarz, daneben fanden sich Quarzit, Feldspäte (0—9%), Muskovit. Unter den spezif. schwereren Mineralien wurden Zirkon, Leukoxen, Limonit, Rutil als Hauptgemengteile, Magnetit, Pyrit als Nebengemengteile, Granat u. Titanit als Akzessorien festgestellt. Der leicht zerfallende Sandstein zeigte eine sehr gute Sortierung. Die Rhät-sandsteine gehören zu den quarzreichsten Sanden bzw. lockeren Sandsteinen der Schweiz. 30 Literaturzitate. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 24. 1—18. 1944. Zürich.)  
OPPERMANN. 385

**G. W. Brindley und K. Robinson**, *Regellosigkeit in den Strukturen von kaolinitischen Tonmineralien*. Es wird die Regellosigkeit in der Anordnung der Kaolinschichten in Mineralien vom Typ Kaolinit-Halloysit untersucht. Kaolinit u. Halloysit. werden als Endglieder einer Reihe aufgefaßt, in welcher die Regellosigkeit der Schichten vom Kaolinit zum Halloysit zunimmt. Der ideale Kaolinit hat eine vollkommen geordnete Folge von Schichten u. besitzt trikline Symmetrie. Der ideale Halloysit hat eine Folge von Schichten, die mit Bezug auf ihre Orientierungen vollkommen ungeordnet sind. Es wurden gebrannte Tone gefunden, die pseudomonoklin waren, wahrscheinlich infolge Regellosigkeit in den von den Al-Atomen besetzten Punktlagen u. die außerdem einen beträchtlichen Grad von Regellosigkeit in der Verschiebung der Schichten parallel zur *b*-Achse besaßen. Bei Kaoliniten wurden ähnliche Beobachtungen gemacht. Diskutiert wird ferner der Dehydratisierungsprozeß von hydratisiertem Halloysit in bezug auf die Zus. u. den Einfl. der Wärmebehandlung. Es wird angenommen, daß die Entwässerung gewöhnlich nicht vollständig ist. Die Einschlüsse von zurückgehaltenen Wassermoll., die zwischen den Kaolinschichten zurückgehalten werden, bilden eine Erklärung für den größeren Basisnetzebenenabstand u. die verbreiterten Basisinterferenzen sowie für das zusätzliche endotherme Maximum in den Kurven der therm. Analyse sowie schließlich für die zuweilen auftretende Bldg. von organ. Halloysitkomplexen. (Trans. Faraday Soc. 42 B. 198—205. 1946. Leeds, Univ., Physics Labor.)  
GOTTFRIED. 385

**A. Baar**, *Entstehung und Gesetzmäßigkeiten der Fazieswechsel im älteren Kalilager am westlichen Südhaz unter besonderer Berücksichtigung des Kaliverkes Bismarckshall*. Die Ausbildungsarten des Kalilagers auf Bismarckshall sind als Stufen der Metamorphose eines carnallit. Salzes durch die Metamorphosewässer aus dem Basal- u. dem Tonanhydrit aufzufassen. Hierbei hatten einzelne Lagerteile einen größeren Laugenzufluß, während andere von der Laugendurchtränkung gänzlich verschont blieben. Carnallit u. kieserit. Salze treten als geschlossene u. größere Komplexe im Osten u. Westen des Grubenfeldes auf. Dazwischen liegt eine Zone verstärkter Laugendurchtränkung. Das Kalilager ist zum Teil nur noch in geringer Mächtigkeit erhalten u. in anhydrit. Hartsalz umgewandelt oder völlig verstaubt. Das

anhydrit. Hartsalz scheint das Prod. eines n. Verlaufes mäßiger Laugendurchwanderung zu sein. (Kali, verwandte Salze Erdöl 38. 189—97. Nov. 1944. Berlin.)  
OPPERMANN. 385

**A. Baar**, *Entstehung und Gesetzmäßigkeiten der Fazieswechsel im älteren Kali-lager am westlichen Südharz unter besonderer Berücksichtigung des Kaliwerkes Bismarckshall.* (Vgl. vorst. Ref.) Für die Mächtigkeitsschwankungen der Schichten des Oberen Zechsteins im westlichen Teil des Südharz-Kaligebietes ist neben sek. Faktoren (Ablangung u. örtliche Tektonik) das kryophile bzw. thermophile Verh. der einzelnen Komponenten der Schichten im Temp.-Gefälle von Randbecken mit höheren Temp. zum tieferen, kühleren Beckeninneren verantwortlich zu machen. Der Vorgang der Durchlaugung des Kalilagers u. die Faziesverteilung werden regional u. örtlich durch die tekton. Vorgänge bestimmt, die sich kurz vor u. während der Laugendurchtränkung abspielten. Auf Bismarckshall erfolgte die Durchlaugung des Kalilagers langsam. Die prim. Schichtung des Kalilagers wurde nicht zerstört, sondern durch bevorzugte Ausscheidung der in der Metamorphoselage jeweils unbeständig werdenden Komponenten in bestimmten Lagen zum Teil noch deutlicher. Die Ausdehnung der Vertaubungszonen hängt wesentlich von der Menge der zu- u. durchströmenden Laugen u. der prim. Mächtigkeit des Kalilagers ab. Der Massenverlust an weggeführten Komponenten wurde durch Ausscheidung von NaCl u. CaSO<sub>4</sub> aus der zudringenden Lsg. fast kompensiert. (Kali, verwandte Salze Erdöl 39. 3—6. Jan. 1945. Berlin.)  
OPPERMANN. 385

**H. Hirschi**, *Über Persiens Salzstöcke.* Nach einer krit. Behandlung der Literatur über das Alter der pers. Salzstöcke wird zu dieser Frage Stellung genommen. Die vom Vf. an einigen Salzstöcken in Persien gemachten Beobachtungen ergaben, daß die Hormuz-Salzformation camb. Alters ist, da die überlagernden Sedimente camb. Fossilien (Trilobiten) enthalten. Die die Hormuzserien charakterisierenden Eruptivgesteine sind älter als obere Kreide. Die Konkordanz unmittelbar unter der miocänen Salzformation lagernden Sedimente führen eine reiche Litoralfauna, die zum Asmari-Kalkhorizont (Stampien) gerechnet wird. Die Salzstöcke beider Formationen liegen vornehmlich auf Antiklinalrücken u. Domen oft dort, wo der Antiklinalscheitel abzusinken beginnt. Nicht selten erscheinen Salzausbrüche auf Faltenschenkeln. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 24. 30—57. 5 Tafeln. 1944. Erlen.)  
OPPERMANN. 385

**A. von Moos**, *Neuere Schotteruntersuchungen in der Schweiz.* Um einen Vgl. der Ergebnisse der großen Anzahl von Zählungen an Psephiten verschied. Alters in der Schweiz durchführen zu können, stellte sie der Vf. vereinfacht in Dreiecksprojektion dar. In dieser Weise wurden die petrograph. Unters. sowie die bis heute bekannten Formenmessungen zusammengestellt. In einer dritten Projektion wurde die Rundung nach den Vergleichsbildern von KRUMMBEIN zusammengefaßt. Durch Kombination der 3 Methoden lassen sich Psephite zweifelhaften Alters identifizieren; außerdem lassen sich die Methoden auch für techn. Zwecke verwenden. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 24. 376—77. 1944. Zürich.)  
GOTTFRIED. 385

**Stuart H. Perry**, *Die Metallographie des Meteoreisens.* Ausführliche Monographie zur Metallographie des Meteoreisens mit 82 Bildtafeln. Nach einem histor. Überblick werden die Erscheinungsformen des Meteoreisens u. seine prim. Bausteine: *Kamazit*, *Taenit* u. *Plessit* sowie die Begleitbestandteile wie *Troilit*, *Daubreélit* u. *Schreibersit*, ferner *C*, sowie *Silicate* u. *Oxyde* behandelt. Nach einer Übersicht über die metallkundlichen Grundlagen der Legierungs- u. über die Einzelsysteme Fe-C u. Fe-Ni werden die genannten Strukturen u. Bestandteile gesondert behandelt. Weitere Abschnitte sind der Rolle des P, des C u. S sowie den NEUMANNschen Linien gewidmet. Den Abschluß bildet ein Abschnitt über die metallograph. Technik bei der Unters. von Meteoriten sowie eine ausführliche Bibliographie. (U. S. nat. Museum, Bull. 184. 1—206. 1944.)  
O. WERNER. 388

**Ralph N. Buckstaff**, *Ein neuer Wisconsin-Meteorit.* Beschreibung eines Meteoriten. Gewicht: 32 Pfund 11<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Unzen. Die vorhandenen 7 Seiten (Flächen) sowie die innere Struktur werden beschrieben. Chem. Analyse: Fe 95,5%, Ni = 4,5%, Mg = 0,5%; zusammen: 100,5%. Es handelt sich bei diesem Meteoriten wahrscheinlich um ein Bruchstück eines größeren Körpers. (Trans. Wisconsin Acad. Sci., Arts Letters 35. 99—103. 1943.)  
RÖSING. 388

**S. J. Shand**, *Der Whitsand-Meteorit, Südwest-Afrika.* Es handelt sich um einen bröckligen weißen Chondriten mit 47(%) Olivin (Mg: Fe = 3), 43 Hypersthen (Mg: Fe = 4) u. 9,7 Nickeleisen (Fe: Ni = 12). (Amer. J. Sci. 240. 67—71. Jan. 1942. New York, Columbia Univ.)  
ENSSLIN. 388



V. B. Meen, *Die Zusammensetzung des Meteors Maria Elena*. Die Überprüfung eines früher (vgl. C. 1939. I. 369) veröffentlichten Resultats ergab, daß der Ni-Anteil nicht 4,76, sondern 7,63 % beträgt. (Amer. J. Sci. 239. 412. Juni 1941.)

KIRSCHSTEIN. 388

V. Stanciu und E. Stoicovici, *Die Meteorite von Rumänien*. Es werden 6, zwischen 1852 u. 1927 auf rumän. Gebiet gefallene Steinmeteorite (mit chondrit. Gefüge) beschrieben, die hauptsächlich aus Vertretern der Olivine u. Pyroxene, weniger aus Plagioklasen, ferner aus Fe-Ni-Co-Legierungen, Graphit, Cohenit, Phosphiden, Troilit u. Chromit bestehen. Die Schmelzrinde der Meteoriten ist aus mehreren Schichten gebildet, deren äußerste aus feinsten, in eine umkrist. Silicat-M. von ophit. Textur eingebetteten Magnetitkörnern besteht; die nächste, eine Zone maximaler Temp., in der das Fe u. der Troilit geschmolzen wurden u. die Silicate, bes. der Olivin, durch Umkristallisieren Längen von 0,5—1,0 mm erreicht haben. Auf Grund des Eutektikums des Syst. Fe-Troilit wird angenommen, daß die Schmelztemp. > 1000° gewesen ist. Einen Beweis für den Schmelzvorgang bildet das neu entstandene Fe-Troilit-Äderchennetz dieser Schicht. Zahlreiche, zwischen den beiden obengenannten Schichten befindliche Hohlräume verschied. Größen deuten auf die unter Einfl. der Hitze stattgefundene Gas-Entw. hin. Die nächste, weniger deutlich ausgebildete Schicht bildet den Übergang zum Meteoritkern. Die chem. Analyse des letztgefallenen Meteorits (1927 bei Sopot) ergab: SiO<sub>2</sub> 34,86 (%); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,53; FeO 10,58; MnO 0,21; MgO 24,06; CaO 2,35; Na<sub>2</sub>O 1,17; K<sub>2</sub>O 0,09; Fe 18,09; Ni 1,86; Co 0,23; P 0,16; C 0,31; CrO<sub>4</sub>Fe 0,59; S 2,01 u. weist, ebenso wie die Zus. der übrigen 5 Meteoriten auf die Ähnlichkeit mit den ultrabas. Gesteinen der Lithosphäre hin. 45 Literaturangaben. (Muzeul geol.-mineral. 7. 121—52. 1940. Sep. Cluj, Inst. de Mineral. Petrogr.)

H. ROHN/Cluj. 388

Paul S. Conger, *Der Beitrag der Diatomeen auf die Ablagerungen des Kristall-sees, Vilas-County, Wisconsin*. Die Unters. einer Reihe von Wasserproben aus verschied. Tiefen des Kristallsees von Vilas County ergibt eine waagerechte, stratigraph. Abstufung der Diatomeenflora. Die physikal.-chem. Veränderungen des Seewassers im Laufe seiner geolog. Geschichte sind wahrscheinlich gering, reichen aber aus, um eine Veränderung der Diatomeenflora in verschied. Zeiträumen anzuzeigen. Der See bildet von jeher einen günstigen Boden für das Diatomeenwachstum, was aus der großen Verschiedenheit der Arten u. ihrem reichlichen Anteil an den Ablagerungen hervorgeht. Die Dicke der Ablagerungen wird mit der anderer Seen des Gebietes verglichen. (Amer. J. Sci. 237. 324—40. Mai 1939. Washington, United States National Museum, Carnegie Inst.)

WESLY. 390

Gyula Grasselly, *Analyse der Steinabsätze der Quelle von Kovászna nach einem modifizierten Verfahren nach Winkler*. Vf. untersuchte chem. einige Stücke von den Quellabsätzen der Hankó-Quelle von Kovászna, deren Farbe von grauweiß über gelb bis zum Rot wechselt; auch die mineralog. Zus. zeigt eine große Mannigfaltigkeit. Aus den mkr. u. analyt. Unters. ergab sich, daß der Quellabsatz ein Gemisch von Ca-, Mg-, Fe-Carbonat u. As-Sulfid ist. Die Arsensulfide sind die älteren Ablagerungen, denn sie bilden Einlagerungen u. Einschlüsse in dem Carbonat. Die chem. Analyse nach einer abgeänderten WINKLERSCHEN Meth. von drei verschied. Proben ergab die folgenden Werte: CaO 39,95 (%); 36,98; 37,44; MgO 2,12; 3,52; 1,17; FeO 1,07; 1,50; 2,81; CO<sub>2</sub> 34,08; 33,75; 32,38; As 13,68; 16,64; 18,87; S 8,66; 6,96; 6,63; Carbonat 77,22; 75,75; 73,80; Sulfid 22,34; 23,60; 25,50. (Acta Univ. Szegediensis., Sect. Sci. natur., Acta mineralog., petrogr. 1. 31—40. 1943.)

GOTTFRIED. 393

Kazuo Kuroda, *Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Thermalquellen unter dem Einfluß der Gezeiten*. (Vgl. C. 1946. II. 343.) Die zeitliche Veränderung der chem. Zus. einiger Thermalquellen von Ito ist groß u. regelmäßig. Dies kann nur mit der Vermischung von Thermalwasser mit anderem W. gedeutet werden. Bei der Thermalquelle Nr. 21 liegt die maximale Konz. bei Ebbe u. die minimale bei Flut. (Bull. chem. Soc. Japan 17. 381—91. Aug. 1942. Tokio, Univ., Chem. Inst. d. Naturw. Fak. [Orig.: deutsch.]

HILLER. 393

Kazuo Kuroda und Masaki Nakanishi, *Über den Radongehalt der Mineralquellen von Masutomi*. (Vgl. C. 1946. II. 520.) Nachprüfung früherer Angaben (vgl. OANA u. KURODA, C. 1941. I. 2369 u. C. 1946. II. 1025) über die stark Ra-haltigen Quellen der Gruppe A von Masutomi, Präfektur Yamanasai, zeigte im Gegensatz zu diesen auch hohe Radon-Gehh., nämlich bis zu 7030 · 10<sup>-10</sup> Curie Radon/Liter (viert-höchster Wert auf der Erde), wobei dieser aber bei Regen stark abnimmt. (Bull. chem. soc. Japan 17. 489—90. Nov. 1942. [Orig.: engl.]

METZENER. 393

**Chancey Juday und V. W. Meloche**, *Physikalische und chemische Erkenntnisse über das Seenbecken in gewissen Bezirken des Trout-Lake-Gebietes von Wisconsin*. Zusammenfassender Bericht über chem., physikal. u. biolog. Unters. von etwa 550 größeren u. kleineren Seen im nordöstlichen Seendistrikt von Wisconsin. Genaue Höhenbestimmungen einer Anzahl von Seen zeigten, daß die Seeböden genügend wasserundurchlässig sind, um die Oberfläche einiger Seen 1—2 m über denen benachbarter Seen zu halten, auch wenn die Abstände zwischen den Seen gering (25—150 m) waren. Chem. Analysen ergaben deutlich Unterschiede in dem Mineralgeh. des Seewassers u. des den Seen benachbarten Grundwassers; ein gegenseitiger Austausch findet daher gar nicht oder sehr langsam statt. (Trans. Wisconsin Acad. Sci., Arts Letters 35. 157—74. 1943. Univ. of Wisconsin, Dept. of Chem., Dept. of Zoology and Limnological Labor. of the Wisconsin Geological and Natural History Survey.)  
GOTTFRIED. 393

**Ch. Ancion**, *Ein Vorkommen fossilen Salzwassers (Connate Water) im Kohlenlager von Vieille-Marihaye, bei Seraing (Becken Liège)*. Beschreibung eines stark salzhaltigen (Chloride) W. im Lütticher Kohlenbecken; es soll einem Sandstein von Chatelet entstammen. Die chem. Analyse des Muttergesteins ergab, daß es sich um marines u. fossiles Wasser handelt, das zur Zeit der Sedimentation in den Klüften des Sandsteines eingeschlossen wurde. Die Frage nach dem Ursprung u. die Erhaltung des salzhaltigen Wassers im Kohlegebiet wird besprochen und diskutiert. (Ann. Soc. géol. Belgique, Bull. 67. B 223—B 239. Okt. 1943/Juli 1944.)  
ZEDLITZ. 393

**E. W. Bond**, *Eine geochemische Übersicht über die Grundwasservorräte der Südafrikanischen Union. Mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung in Kraft-erzeugung und Industrie*. Allg. Übersicht über die chem. Beschaffenheit des W. aus den verschied. geolog. Formationen Südafrikas. (Union South Africa, Dep. Mines, geol. Surv., Mem. 1946. Nr. 41. 1—208.)  
GEHLEN-KELLER. 393

**Guisepina Aliverti**, *Über den Salzgehalt der Niederschläge in Pavia in der Zeit von Oktober 1944 bis Oktober 1945*. Der mittlere Geh. an Cl-Ionen betrug 3,17 mg/liter, die Extremwerte waren 0,35 u. 14,67. Im allgemeinen ist der Salzgeh. um so höher, je geringer die Niederschlagsmenge ist. (Ric. sci. Ricostruzione 16. 929—31. Juli 1946. Ist. naz. di geofis.)  
WIEDEMANN. 396

## D. Organische Chemie.

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

**M. Schneider und I. Fankuchen**, *Röntgenuntersuchungen einiger DDT-Analogen*. (Vgl. C. 1947. 335.) Röntgenspektroskop. u. kristallopt. Daten, sowie Dichten u. Mol.-Gew. werden von 2.2-Bis-[p-chlorphenyl]-(DDT), 2-[p-Chlorphenyl]-2-[p-bromphenyl]-, 2-[p-Chlorphenyl]-2-[p-jodphenyl]-, 2.2-Bis-[p-bromphenyl]-, 2.2-Bis-[p-jodphenyl]- u. 2.2-Bis-[p-äthoxyphenyl]-1.1.1-trichloräthan, ferner vom Abbauprod. von DDT, 1.1-Dichlor-2.2-bis-[p-chlorphenyl]-äthylen u. -äthan (DDD) sowie von 1.1.1-Trichlor-2.2-dinaphthalyläthan ermittelt (vgl. Orig.). Die ersten 5 Verb. sind isomorph u. orthorhomb. mit annähernd gleichen Gitterkonstanten. Auf Grund der ermittelten Daten konnte eine als DDT deklarierte Verb. als DDD identifiziert werden. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2669—70. Dez. 1946. Brooklyn, N. Y., Polytechnic. Inst., Dep. of Chem.)  
LEHWALD. D 116

**Gladys A. Anslow und Evans Vaughan**, *Masseneffekt auf die Verschiebung in den Absorptionsbereichen in konjugierten organischen Molekülen*. Zwischen der Lage der Absorptionsbanden konjugierter KW-stoffe u. der Anzahl der konjugierten Gruppen läßt sich ein Zusammenhang erkennen. Wenn angenommen wird, daß die in diesen Gruppen absorbierte Energie auf das zentrale Glied der Gruppe übertragen wird u. so Schwingungen des Mol. um das Schwerezentrum dieses Gliedes verursacht, dann muß das anregende Photon eine Energie proportional der reziproken Quadratwurzel aus der red. M. des Mol. bzgl. des Zentrums besitzen. Diese Hypothese wird an Hand der Literatur geprüft. Symm. Moll. wie *Diphenylpolyene*, *Bixin* u. *Lycopin* bilden eine Gruppe mit der gleichen Kraftkonstanten. Die *Methyl-* u. *Furylcarbonsäuren* u. *-aldehyde* bilden eine andere Gruppe. Hieraus folgt, daß die bei konjugierten organ. Moll. auftretende spektrale Verschiebung aus der



Dehnung der Bindungen in den konjugierten Gruppen durch das Anwachsen der M. der Moll. entsteht. (Physic. Rev. [2] 62. 298—99. 1/15./9. 1942. Smith Coll.)

F. W. KRÜGER. D 118

W. M. Vaidya, *Eine neue schwache (CH)-Bande:  $\lambda$  4889*. In verschied. Kohlenwasserstoffflammen wurde eine schwache Bande bei 4889,4 Å beobachtet, die als 0,1-Bande des (CH) beim Übergang  $A^2\Delta \rightarrow X^2\pi$  gedeutet wird. (Proc. nat. Inst. Sci. India 7. 89—91. 8/4. 1941. Rangoon, Univ., Coll.) GOUBEAU. D 118

Henry L. McMurry, *Die Absorption langer Wellen durch gesättigte Carbonsäuren und Ester*. Die Elektronenkonfigurationen der COOR-Gruppe, durch lokalisierte mol. Bahnen (m. B.) gekennzeichnet, sind gleich jenen der Carbonylgruppe, jedoch mit Einschluß der m. B. der zusätzlichen R—O- u. C—O-Bindungen. Jedes O-Atom hat ein Elektronenpaar, daß nicht zur Bindung dient. Anregung eines dieser Elektronen auf der am niedrigsten angeregten m. B. mit einem Knoten in der OCO-Ebene würde Absorption längster Wellen verursachen. Diese angeregte m. B. ist vor allem am C=O-Teil der COOR-Gruppe lokalisiert, muß aber alle Atome des COO-Ions umfassen. Die berechnete Übergangswahrscheinlichkeit ist klein, wenn das angeregte Elektron nicht von einer m. B. mit einem Knoten in der OCO-Ebene kommt. Das tritt bei dem Ion ein, für das die Theorie eine große Wahrscheinlichkeit voraussagt. Falls es in der COOR-Gruppe eintritt, kann die Intensität nur sehr klein sein. Die Absorption längster Wellen nahe  $\lambda$  2100 in der nicht ionisierten COOR-Gruppe ist schwach, wird aber sehr stark u. tritt bei etwas kürzeren Wellenlängen in den ionisierten Salzen der Säuren in Übereinstimmung mit theoret. Vorhersagen ein. (Physic. Rev. [2] 62. 298. 1/15. 9. 1942. Rensselaer, Polytechnic Inst.) F. W. KRÜGER. D 118

I. I. Rusoff, J. R. Platt, H. B. Klevens und G. O. Burr, *Extreme Ultraviolett-absorptionsspektren von Fettsäuren*. Es werden die UV-Spektren von Fettsäuren zwischen 1700 u. 2200 Å aufgenommen. Als Untersuchungsgerät diente eine ähnliche Anlage, wie von SCHEIBE [1929] beschrieben. Untersucht wurden *Myristin-*(III), *Essig-*(I), *Capryl-*(II), *Öl-*(IV), *Linol-, Linolen-, Elaidin-*(V), *Pseudoöleostearin-, Croton- u. Heptadecen-(2)-säure*, ferner *Olivenöl, Maisöl, Leinöl, Octen-*(3) u. einige Ester vorst. Säuren. (Spektren s. Original.) Hierbei konnten folgende Feststellungen getroffen werden: Die UV-Spektren in polaren Lösungsm. verschieben die Absorptionsmaxima nach längeren Wellenlängen u. erniedrigen die Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ). — Vgl. der Werte von I, II u. III ergaben bei gleichartigem Kurvenbild eine Erniedrigung der  $\epsilon$ -Werte bei I. — Die Spektren ungesätt. Fettsäuren ähneln denen der entsprechenden Olefine, die abweichenden größeren Wellenlängen können durch die zusätzliche —COOH-Gruppe bedingt sein. Die Beziehung zwischen der Wellenlänge u. der Anzahl der Doppelbindungen in den Verb. wurde graph. wiedergegeben, bei etwa gleichen Maxima tritt bei zunehmender Anzahl Doppelbindungen eine Verstärkung von  $\epsilon$  auf. Die Art der Darst. ist nicht ohne Einfl. auf die Spektren, Unterschiede bis zu 30 Å wurden festgestellt. Am Beispiel von IV u. V wird der Einfl. der geometr. Isomerie untersucht; das Spektr. der letzteren ist ca. 40 Å nach sichtbarem Licht verschoben u.  $\epsilon$  um 15% vergrößert, bei *Linolensäureäthylester* u. *Elaidolinolensäureäthylester* 25 Å Verschiebung u. 11%  $\epsilon$ -Abnahme. Isomerieunterschiede, wie zum Beispiel bei 10.12- u. 9.11-Linolensäure, machten sich nur durch geringfügige Verschiebungen bemerkbar, desgl. sind die Spektr. bei  $\alpha,\beta$ -ungesätt. Fettsäuren bis auf geringe Verschiebungen gleich. Veresterungen machten sich durch verminderte  $\epsilon$ -Werte bemerkbar. Die Absorption von Ölen ist sehr kurzweilig u. direkt abhängig von den Fettsäurekomponenten. (J. Amer. chem. Soc. 67. 673—78. 5/4. 1945. Minneapolis, Minn., Univ., Dep. of Physiol. Chem. and Phys.) LEHWALD. D 118

R. Norman Jones, *Einige die Ultraviolett-Absorptionsspektren polynuclearer aromatischer Verbindungen beeinflussende Faktoren*. 1. Mitt. *Allgemeine Übersicht*. Von einer Anzahl unsubstituierter u. mit funktionellen Gruppen substituierter polynuclearer Verb. werden die UV-Spektren aufgenommen u. miteinander verglichen. Alkyl- u. die Mehrzahl alicycl. Substituenten bewirken bathochrome Verschiebungen der Grundspektren (B-Effekt), einige andere verstärken die Feinstruktur der Grundspektren (F-Effekt). In Verb. mit einem ungesätt. Substituenten in Konjugation mit einer Doppelbindung im Mol. sowie in solchen, die als Donatoren wirkende Substituenten besitzen, treten stärkere Abweichungen vom Grundspektr. auf (C-Effekt). Dieser Effekt tritt bei einer Reihe ebenfalls vorst. Gruppe gehörender Verb. nicht auf, da hier die Resonanz ster. behindert ist. Bei vielen Verb. mit C-Effekt ist dieser nur auf die spezif. Maximagruppen beschränkt;

die übrigen Bereiche sind unverändert. Für Verb. mit C- oder behindertem C-Effekt werden Schätzungen der Minimalwinkel zwischen der Ebene des Molgerüsts u. der Substituenten durchgeführt. Eine Anzahl der Isocyanat- u. Cyanverb. zeigen nicht den erwarteten C-Effekt, sondern B-Effekte ohne Beeinflussung der Feinstruktur. Die Ergebnisse werden im einzelnen diskutiert. Die Verss. wurden an folgenden Verb. ausgeführt, deren UV-Spektren angegeben sind: 2-Methylnaphthalin, Anthracen, 9-Methyl-, 9.10-Dimethyl-, 9.10-Diphenylantracen, 9.10-Dihydro-4.5-methylenphenanthren, 1.2-Benzanthracen, 10-Methyl-, 8.10-Dimethyl-, 9.10-Dimethyl-, 4.10-Ace- u. 1'.9-Methylen-1.2-benzanthracen, 4.5-Methylenchrysen, 3-Methylpyren, 3.4-Benzpyren, 5-Methyl-3.4-benzpyren, 1.2; 5.6-Dibenzanthracen, 5-Methylchrysen, 1'.9-Methylen-1.2; 5.6-dibenzanthracen, 2-Naphthylamin, 2.2'-Diamino-1.1'-dinaphthyl, 3-Amino-, 8-Amino- u. 10-Amino-1.2-benzanthracen, 3-Amino- u. 4-Aminopyren, 5-Amino-3.4-benzpyren, 3-Oxy-1.2-benzanthracen, 3-Oxy- u. 4-Oxypyren, 4'.8'-Dioxy-1.2; 5.6-dibenzanthracen, 2-Oxy-3.4-benzpyren, 3-Methoxy-, 10-Methoxy- u. 9-Methoxy-1.2-benzanthracen, 3-Methoxy-20-methylcholanthren, 3-Methoxyphenyl-, 3-Acenaphthaldehyd, 9-Anthraldehyd, 1.2-Benzanthracen-10-aldehyd, Pyren-3-aldehyd, 3.4-Benzpyren-5-aldehyd, Benzophenon, Anthron, Fluorenon, Acetoacenaphthen, 3-Acetoacenaphthen, 1-Acetoanthracen, 15-Keto-20-methylcholanthren, 2-[Pyrenoyl-(1)]-propionsäure, 10-Acetyl-3.4-benzpyren, 1-Acenaphthoesäure, 2-[Acenaphthenyl-(3)]-acrylsäure, 7-Cholanthrensäure, deren Methylester, Chrysen-5-carbonsäure, 9-Cyananthracen, 3-Cyan- u. 6-Cyan-2-methylcholanthren, 5-Cyan-3.4-benzpyren, 1.2; 5.6-Dibenzanthracen-9-isocyanat, 3.4-Benzpyren-5-isocyanat, 2-Chlor- u. 2-Bromphenanthren, 5-Brom-9.10-dimethyl-1.2-benzanthracen u. 3-Chlor-20-methylcholanthren (Spektren vgl. Original). (J. Amer. chem. Soc. 67. 2127—50. Dez. 1945. Kingston, Canada, Queen's Univ. and Harvard Univ., Dep. of Chem.)

LEHWALD. D 118

R. Norman Jones, *Einige die Ultraviolett-Absorptionsspektren polynuclearer aromatischer Verbindungen beeinflussende Faktoren*. 2. Mitt. *Die Spektren von Arylcarbinolen und Polybenzfluorenen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Spektren von Polyarylcarbinolen werden mit denjenigen verglichen, die entstehen, wenn die Spektren der entsprechenden einzelnen Arylkomponenten summiert werden. Das Spektr. von 2-[Naphthyl-(1)]-äthylamin wird mit der Summe der Spektren von  $\alpha$ -Naphthylamin u. 1-Methylnaphthalin u. das von Phenyl-[naphthyl-(1)]-[naphthyl-(2)]-carbinol mit der Summe derer von Toluol, 1-Methylnaphthalin u. 2-Methylnaphthalin verglichen. Analoge Vgl. werden zwischen den Spektren von Phenyl-di-[naphthyl-(2)]-carbinol, [Phenanthryl-(9)]-phenyl-[naphthyl-(2)]-carbinol u. Benzhydryl-[phenanthryl-(9)]-carbinol u. deren entsprechenden Einzelkomponenten durchgeführt. Die Vgl. zeigten, daß die konstruierten Spektren annähernd mit denen der Carbinole übereinstimmen, jedoch bleibt die Feinstruktur hierbei unberücksichtigt. Bei der Dehydratisierung der Carbinole treten bei einigen von ihnen Cyclisierungen zu Polybenzfluorenen ein, bei Verwendung der Diarylcarbinole als Ausgangsmaterialien entstehen 9-substituierte Benzfluorene. Wie ein Vgl. zwischen den Spektren von 9-Phenylfluoren u. 9-Phenyl-1.2;5.6-dibenzfluoren mit den entsprechend 9-unsubstituierten Verb. zeigt, tritt die 9-Phenylgruppe im UV kaum in Erscheinung. Auf Grund dieser Tatsache können den aus Phenanthren-9-aldehyd u.  $\alpha$ -Naphthyl-MgBr entstandenen KW-stoffen vom F. 236° bzw. 133° die Strukturen von 1.2;3.4;7.8-Tribenzfluoren bzw. [Phenanthryl-(9)]-[naphthyl-(2)]-methan zugeordnet werden. Ferner werden die Spektren von 9-Brom- u. 9-Chlor-9-phenyl-1.2;3.4;7.8-tribenzfluoren diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2021—27. 15/11. 1945.)

LEHWALD. D 118

S. E. Sheppard, P. T. Newsome und H. R. Brigham, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Absorptionsspektren von Farbstoffen*. 1. Mitt. *Polymethinfarbstoffe*. Zur Ermittlung des Einfl. von Lösungsmitteln auf die Absorptionsspektren von Farbstoffen werden Merocyanine, 1-[N-Äthylidihydrobenzthiazoliden-(2')] -2-[3'-ketodihydrobenzthiophenyliden-(2')] -äthan (I), 1-[N-Äthylidihydrobenzthiazoliden-(2')] -2-[2'-methylindoliden-(3')] -äthan (II), u. p-Methyl-o'-oxyazobenzol im Hochvakuum verdampft u. ihre Spektren mit denen in verschied. Lösungsmitteln verglichen. Infolge der großen Verdünnung wurden für die Messungen 15 ft. lange, beheizte Hochvakuumkvetten verwendet, die unter einem Vakuum von 0,1  $\mu$  standen. Da der Partialdruck der Farbstoffe nicht bekannt war, konnte der wahre Extinktionskoeffizient nicht ermittelt werden. Es wurden daher die opt. Dichten gemessen u. die durch Analyse erhaltenen relativen Extinktionen ( $D_2$ ) verwendet.



Die erhaltenen graph. Darstellungen ( $D_{\lambda}$  gegen  $\lambda$ ) im Vakuum u. in organ. unpolaren u. polaren Lösungsmitteln lassen erkennen, daß die Bandengruppen in den verschied. Medien erhalten bleiben, die Spektren aber insgesamt verschoben werden. Bei den Unterss. in Lösungsmitteln treten mit abnehmender Temp. die Banden schärfer hervor. Für die einzelnen Klassen von Farbstoffen hängen die durch unpolare Lösungsmittel verursachten Verschiebungen der Spektren zu längeren Wellenlängen linear mit den  $n_D$ -Werten u. DKK zusammen, bei den polaren Lösungsmitteln mit dem Dipolmoment ( $\mu$ ), u. zwar nimmt für homologe Farbstoffreihen die Verschiebung in der Reihenfolge aliph. KW-stoff < Äther < Essigsäureester < Ketone < Nitroparaffine zu, bei den aliph. Alkoholen u. Alkylhalogeniden ist der Effekt uneinheitlich. Bei den ionisierten Cyaninfarbstoffen wird in polaren Lösungsmitteln keine Verschiebung der Spektren bei Veränderung von  $\mu$  festgestellt, während diese in unpolaren Lösungsmitteln wiederum vom  $n_D$ -Wert u. DK abhängig sind. Die Spektren von I bzw. II in verschied. niederen Fettsäuren sind untereinander fast ident., in Ameisensäure (in gewissem Maße auch in Essigsäure) treten erhebliche Abweichungen auf, für die die leichte Dimerisierung der Ameisensäure verantwortlich gemacht wird. Aus den eingehend diskutierten Ergebnissen werden Rückschlüsse auf die verschied. Resonanzformen der Verb. gezogen. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2923—37. Dez. 1942. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labors.)

LEHWALD. D 118

S. E. Sheppard und P. T. Newsome, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Absorptionsspektren von Farbstoffen*. 2. Mitt. *Andere Farbstoffe als Cyanine*. (1. vgl. vorst. Ref.) Nach den l. c. beschriebenen Methoden werden weitere Unterss. an 1,4-Diaminoanthrachinon (I) u. Indigo (II) durchgeführt u. die Ergebnisse mit jenen verglichen. Die Verschiebung des Spektr. von II in unpolaren Lösungsmitteln ist nicht so eindeutig, wahrscheinlich infolge seiner begrenzten Löslichkeit. In aliph. u. arom. KW-stoffen kann keine gesetzmäßige Abhängigkeit des Spektr. vom Dipol des Lösungsm. festgestellt werden, desgleichen waren die Ergebnisse bei den aliph. u. arom. Aminen uneinheitlich, diese zeigten lediglich die größten Verschiebungen. In Säuren verhält sich II analog den Cyaninen (vgl. l. c.). Die Abhängigkeit der Verschiebung des Spektr. von I vom  $n_D$ -Wert in unpolaren Lösungsm. ist nicht linear, in polaren nimmt sie nach größeren Dipolmomenten des Lösungsm. zu, bei den arom. stärker als bei den aliphatischen. I ähnelt also mehr den l. c. behandelten Mercocyaninen. Ferner wurde der Einfl. des  $n_H$ -Wertes auf die Spektren von Benzolazodiphenylamin, *p*-Dimethylaminoazobenzol, *p*-Oxy-*p'*-nitro-, *p*-Amino-*p'*-nitro- u. *p*-Dimethylamino-*p'*-nitroazobenzol untersucht. Der allg. Charakter des Azobenzolspektr. bleibt trotz der Änderung der auxochromen Gruppen erhalten, die langwelligen Banden werden aber breiter u. verschwommen. Mit steigender  $H^+$ -Konz. tritt eine stärkere Änderung des Resonanzsyst. u. damit eine stärkere Verschiebung der Maxima ein. Die Verss. werden eingehend diskutiert, u. es wird angenommen, daß der Einfl. des Lösungsm. auf das Spektr. eines Farbstoffes stark von dessen Resonanzsyst. abhängig ist. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2937 bis 2946. Dez. 1942.)

LEHWALD. D 118

Elkan R. Blout und Ralph M. Gofstein, *Die Absorptionsspektren gewisser Aldazine*. Die UV-Absorptionsspektren verschied. substituierter arom. Aldazine wurden bestimmt. Die Bandenaufspaltung, welche in den 2,2'-substituierten Benzal- u. Naphthalazinen beobachtet wurde, wurde neuen Absorptionsbanden zugeordnet, welche, im Vgl. mit den nichtsubstituierten Azinen, von einer nichtlinearen Anordnung der Moll. herrühren. (J. Amer. chem. Soc. 67. 13—17. Jan. 1945. Cambridge, Mass., Polaroid. Corp.)

WISSEROTH. D 118

Didier Bertrand, *Sichtbare Fluoreszenz und chemische Struktur*. 1. Mitt. *Nicht-substituierte Aniline*. Es werden die Schwärzungsspektren der Fluoreszenz (Fz.) von Anilin, *N*-Dimethylanilin, *N*-Äthylanilin, *N*-Diäthylanilin, *N*-Phenylanilin, *N*-Diphenylanilin, Indol, Carbazol,  $\alpha$ -Naphthylamin,  $\beta$ -Naphthylamin, *m*-Phenylendiamin, *o*-Phenylendiamin, *p*-Phenylendiamin photograph. ermittelt u. ihre Schwärzungsverteilung u. deren Relativintensitäten untereinander verglichen. (Vf. weist darauf hin, daß ein Vgl. von Schwärzungskurven mit wahren Energieverteilungskurven keineswegs möglich ist, für den Vgl. ist nur die Spektr.änderung wichtig, die jeweils der wahren Änderung entspricht). — Zur Erregung dient eine Niederdruck-Hg-Lampe (Philora HP 300); mit Wood-Glas wird die Gruppe  $\lambda = 3650 \text{ \AA}$  ausfiltriert. Die Reinigung der Stoffe wird beschrieben; sie werden ohne Lösungsm. in fl. oder fester Form im auffallenden Hg-Licht erregt. Als Plattenmaterial dient die panchromat. Guillemont 66, deren Re-

lativempfindlichkeit angegeben ist (4250—7250 Å, Maxima bei 4600, 5300, 6000 u. 7000 Å). — Im Ergebnis wird gezeigt (Figg.), daß der Spektrentyp der Aniline (Mono- u. Diamine) analog ist. Er ist nicht charakterist. u. ähnelt nicht dem des Benzolkerns, da dieser im Sichtbaren nicht fluoresciert. Die Intensitäten variieren jedoch von 1:34000 bzw. 1:350000 beim Übergang vom Anilin zum  $\beta$ -Naphthylamin bzw. Carbazol. Der Intensitätsanstieg scheint mit der kurzwelligen Spektrerverschiebung im Zusammenhang zu stehen. Die N-substituierten Aniline fluorescieren stärker als Anilin, ein Zusammenhang zwischen Intensität u. Größe des Substituenten besteht jedoch nicht. Die Cyclisierung zum Tetrahydrochinolin ergibt im Gegensatz zum Indol u. Carbazol eine sehr wenig fluoreszierende Base.  $\beta$ -fluoresciert wesentlich stärker als  $\alpha$ -Naphthylamin, der  $\beta$ -Körper ist auch nach kurzen Wellen verschoben. Die Phenylendiamine haben den gleichen Spektrentypus wie Hydrochinon u. die Monoaniline. Mit der Reaktivität übereinstimmend, nimmt die Fz. von der m- über die o- zur p-Verb. zu. In Analogie zu den Triphenolen vermutet Vf., daß 1.2.4-Phenylentriamin eine außerordentlich Fz. im Sichtbaren besitzt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 1010—16. Okt./Dez. 1945.) ZANKER. D 118

**Didier Bertrand**, *Sichtbare Fluoreszenz und chemische Struktur*. 2. Mitt. *Aliphatische und aromatische, nichtringgebundene Amine*. (1. vgl. vorst. Ref.) Es werden als prim. Amine *Phenylmethylanilin*, *Phenyläthylanilin*, als sek. *N-Dipropylanilin*, das Hydrochlorid des *N-Diäthylanilins*, *Dibenzylanilin*, als tert. die Hydrochloride des *Trimethylanilins*, *Triäthylanilins* u. die Base des *Tributylanilins*, als quaternäres Ammoniumverb. die Hydrochloride des *Cholins* u. *Betains*, als Diamin das Hydrochlorid des *Äthylendiamins* u. *Piperazins* u. als cycl. Deriv. *Tetrahydroisochinolin* untersucht. — Im Gegensatz zu ringgebundenen aromat. Aminen, die den gleichen Spektrentyp besitzen, ist der Typ der genannten Amine verschied., wenn man von prim. zu sek., tert. u. quaternären Verb. übergeht. Bezüglich Intensität ist ein ähnliches Verh. feststellbar. Bei gleicher Restgruppe fällt die Fluoreszenz (Fz.) vom tert. über das sek. zum prim. ab, doch gilt dies nicht exakt für die Hydrochloride. Diese Tatsache ist auch auf die 1. Glieder jeder Reihe anwendbar, deren Fz. sehr schwach, aber nicht Null ist. Die Spektren des *Betains* u. *Cholins* nähern sich denen der Aniline, Äthylendiamin gibt ein Spektr. wie Piperazin, es ist von dem der Mono-, Di- u. Triamine verschieden. Das cycl. Tetrahydroisochinolin zeigt kräftige Fz., ähnlich den Anilinen; dies Ergebnis steht im Gegensatz zu LEY u. ENGELHARDT (Z. physik. Chem., Abt. B 74. [1910.] 1), die ein Spektr. ähnlich dem Phenylmethylanilin erwartet haben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 1016—19. Okt./Dez. 1945.) ZANKER. D 118

**Didier Bertrand**, *Sichtbare Fluoreszenz und chemische Struktur*. 3. Mitt. *Doppelbindung am Stickstoff und an den Hydrochloriden der Amine*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die 3. Mitt. befaßt sich mit den Fluoreszenz(Fz.)-Spektren von Verb. mit doppelt gebundenem N (ring- u. nicht ringgebunden) u. mit den Hydrochloriden der Amine. Zusammen mit einigen in der 1. u. 2. Mitt. genannten Anilinen u. cycl. N-Verb. werden die Basen u. Hydrochloride des *Pyridins*, *Chinolins*, *Isochinolins* u. *Acridins* sowie die *SCHIFFSchen* Basen u. Hydrochloride des *N-Benzylmethylanilins*, *N-Butylphenylmethylanilins* u. *N-Phenylphenylmethylanilins* untersucht u. ihre Relativintensitäten verglichen. — Es zeigt sich, daß alle Basen, in denen N in Doppelbindungen vorliegt, ein sichtbares Spektr. ergeben, dessen Typ von dem anderer N-Basen verschied. ist, gleichgültig, ob N ringgebunden ist oder nicht (Fig.). Die Hydrochloride verhalten sich im Gegensatz dazu verschied., je nachdem ob N in einem Ring vorliegt, der mit einem Benzolring verknüpft ist oder nicht. Im letzteren Fall sind die Spektren des Salzes leicht nach langen Wellen verschoben u. nähern sich den Anilinbasen. — Die Hydrochloride sind allg. nach langen Wellen verschoben. Nach der 1. Mitt. fluorescieren die Hydrochloride der nichtsubstituierten Aniline weniger als die Basen, doch gilt dies nicht für die mono- u. vor allem nicht für die disubstituierten Aniline. Diese verhalten sich wie die aliph. u. arom. nicht ringgebundenen Amine. In keinem Fall sind die Salze weniger fluoreszierend als die Basen. — Bei den cycl. Aminen kann das Hydrochlorid weniger fluoreszierend sein als die Base. Die dargelegten Tatsachen bestätigen im Fall des *Pyridins*, *Chinolins*, *Amidins* u. *Isochinolins* die KÖRNERsche Formel für den Pyridinring der Basen. Die Hydrochloride zeigen dazu im Gegensatz einen Strukturunterschied, der sich in 2 verschied. Gruppen einteilen läßt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 1019 bis 1023. Okt./Dez. 1945.) ZANKER. D 118

**Didier Bertrand**, *Sichtbare Fluoreszenz und chemische Struktur*. 4. Mitt. *Einfluß einer Carboxylgruppe auf die sichtbare Fluoreszenz der Amine*. (3. vgl. vorst. Ref.)



Es wird der Einfl. der COOH-Gruppe auf die Fluorescenz (Fz.) der Amine untersucht. Es werden die Spektren der *o*-, *m*- u. *p*-Aminobenzoe-, Nicotin-, Phenyl-,  $\alpha$ -Aminoessig-, Phenylpropion-, Phenyl- $\alpha$ -aminopropion-, Tetrahydrochinolin- $\alpha$ -carbonsäure, des Glykokolls, der  $\alpha$ -Aminopropion-, -butter- u. -isobutter-,  $\alpha$ -Aminopropion-,  $\omega$ -Aminocapron-, Pyrrolidin- $\alpha$ -carbon-, Aminomalonsäure u. geraden sowie cycl. Di- u. Tripeptiden der  $\alpha$ -Aminoessigsäure gezeigt u. der Spektrentyp u. die Intensität verglichen. — Das Ergebnis zeigt zusammenfassend, daß die klass. Regel, nach der die COOH-Gruppe die Fz.-Intensität stark schwächt, für die Aminosäuren nicht zutrifft. Mit Ausnahme der Tetrahydroisochinolin- $\alpha$ -carbonsäure zeigen alle untersuchten Verbb. eine größere Fz. als die entsprechenden Amine. Im Gegensatz dazu sind die Spektren merklich nach langen Wellen verschoben (Ausnahme *o*-Aminobenzoesäure). Trotzdem sich COOH-Gruppe bezüglich der Fz. wie eine Aminogruppe verhält, benehmen sich die Aminosäuren gewöhnlich nicht wie die Diamine oder die entsprechenden Dicarbonsäuren. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 1023—26. Okt./Dez. 1945.)

ZANKER. D 118

**Didier Bertrand**, *Sichtbare Fluorescenz und chemische Struktur*. 5. Mitt. *Einfluß der Hydroxylgruppe auf die Fluorescenz der Amine und Aminosäuren*. (4. vgl. vorst. Ref.) Der Einfl. der OH-Gruppe auf die Fluorescenz (Fz.) der Amine u. Aminosäuren wird gezeigt. Untersucht werden die Hydrochloride des Norephedrins, Isoephedrins, Ephedrins, *N*-Methylephedrins im Vgl. zu Phenyläthylamin, das Sulfat des *N*-Methyl-*p*-aminophenols im Vgl. zu Anilin u. Phenol, die Hydrochloride des *p*-Aminoäthylphenols (Tyramin), 3.4.5-Trimethoxyäthylamins (Mescaline) u. das Sulfat des *N*-Dimethylphenyläthylamins (Hordenin) im Vgl. zu Phenyläthylamin, das Hydrochlorid des 8-Oxy-6.7-dimethoxy-1.2-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin im Vgl. zu Tetrahydrochinolin u. -isochinolin (Pellotin), die  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -oxyphenylpropionsäure (Tyrosin),  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -[3.4-dioxyphenyl]-propionsäure (Dopa),  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -[*p*-oxyphenyl]-3.5-dijodpropionsäure (Dijodtyrosin) im Vgl. zu  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -phenylpropionsäure u. die 1.2.3.4-Tetrahydrochinolin-3-carbonsäure, 7-Oxy-1.2.3.4-Tetrahydrochinolin-3-carbonsäure sowie das 1-Methylamino-2-[3.4-dioxyphenyl]-äthanol (Adrenalin). — Es zeigt sich, daß die klass. Meinung über die fluorescenzverstärkende u. langweilig verschiebende Wrkg. der OH-Gruppe nicht beibehalten werden kann. Vf. weist nach, daß diese Gruppe sehr stark fluorescenzschwächend (z. B. Pellotin, Tyrosin) u. auch nach kurzen Wellen verschiebend wirken kann. Die phenol. u. alkoh. Amine ergeben im allg. denselben Spektraltypus, der jedoch von dem bis jetzt bekannten verschied. ist u. nicht den Hydroxylen zugeordnet werden kann, obwohl die phenol. Gruppe dem Anilintyp im Fz.-Spektr. ähnlich ist. In dieser Arbeit hat das Phenolanilin im Gegensatz zur COOH-Gruppe (vgl. vorst. Ref.) kein Fz.-Spektr. vom Anilintyp, sondern vom aromat. Phenolamintyp (*N* nicht ringgebunden), der sich den  $\alpha$ -Aminosäuren nähern kann. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 1026—29. Okt./Dez. 1945.)

ZANKER. D 118

**Didier Bertrand**, *Sichtbare Fluorescenz und chemische Struktur*. 6. Mitt. *Untersuchung einiger Derivate des Indols und des Carbolins*. (5. vgl. vorst. Ref.) Das Fluorescenz (Fz.)-Verh. einiger komplexer Derivv. des Indols u. Carbolins untereinander u. mit einigen *N*-Derivv. aus der 1.—3. Mitt. wird verglichen. Untersucht werden  $\beta$ -Methylindol u.  $\beta$ -Indolylessigsäure im Vgl. zu Anilin u. Indol, das Hydrochlorid von  $\beta$ -Aminoäthyl-3-indol (Tryptamin) u. 5-Oxydimethylaminoäthyl-3-indol (Bufotenin),  $\beta$ -Indolalanin (Tryptophan), die SCHIFFSCHE Base der  $\beta$ -Indol- $\alpha$ -aminomethylen]-propionsäure, 2.3.4.5-Tetrahydrocarbolin-4-carbonsäure im Vgl. zu Phenylmethylamin, Carbolin (Norharman), Base u. Hydrochlorid von 2-Methylcarbolin (Harman) im Vgl. zu Carbazol, Base u. Hydrochlorid von Tetrahydroharman, Base u. Hydrochlorid von Harmol, Harmin u. *Br*-Harmin u. Base u. Hydrochlorid von Harmalol u. Harmalin. — Die Herkunft der Prodd. wird beschrieben. — Das Ergebnis zeigt fast nur Abweichungen von den klass. Regeln, welche die bisherigen Aussagen über Fz. u. chem. Konstitution zusammenfassend behandelten. Ohne über anderweitige Zusammenhänge zu entscheiden, wird vom Vf. gefolgert, daß im Gegensatz zum Vorgang der UV-Lichtabsorption, wo jeder Molekelteil zu Eigenschwingungen anregbar ist, in Fz. eine Molekelgruppe allein vermittelt u. die anderen, auch wenn sie selbst im Sichtbaren fluorescenzfähig sind, keine Fz. ergeben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 1029—33. Okt./Dez. 1945.)

ZANKER. D 118

**Didier Bertrand**, *Fluorescenz und chemische Struktur*. 7. Mitt. *Lösungsspektren*. (6. vgl. vorst. Ref.) Es wird der Einfl. von Konz., Lösungsm. u. Molekelzustand

(Lösungs- oder Festzustand) auf das Fluoreszenz (Fz.)-Spektr. u. dessen Intensität an *Harmalin* (Festzustand (I) u. alkoh. Lsg.), *Fluorescein-Na* (mol./100 u. mol./10000 wss. Lsg.), *Chininsulfat* (I u. gesätt. u. verd. wss. Lsg.), *m-Nitrodimethylanilin* (I u. mol./5, mol./50, mol./10000 benzol. Lsg.), *Acridin* (I u. mol./10, mol./1000, mol./10000 alkoh. Lsg.) u. *Carbazol* (I u. mol./20, mol./200, mol./2000 alkoh. Lsg.) untersucht. Es zeigt sich, daß die Lösungsspektren allg. intensiver u. von denen des I



verschied sind. Vf. führt dies auf eine Änderung der Molekelstruktur in den beiden Zuständen zurück. Beim Carbazol tritt eine Abweichung auf, I fluoresciert hier intensiver als der gelöste. Das Phänomen der Fz.-Bandenverschiebung bei Konz.-Erhöhung deutet Vf. mit der Ausbildg. neuer Fz.-Banden — ohne Verschwinden der früheren — u. das Auftreten einer neuen Mol.-Art  $\text{A}_2$ , die mit der früheren  $\text{A}_1$  im Gleichgewicht  $\text{A}_1 = \text{A}_2$  steht, das mit zunehmender Konz. nach  $\text{A}_2$  verschoben wird. — Abweichend von der PERRINSCHEN Resonanztheorie regt Vf. eine neue Hypothese der Fz.-Löschung an: Außer der Annahme der beiden Moll.-Formen  $\text{A}_1$  u.  $\text{A}_2$  wird die weitere Annahme gemacht, daß die Desaktivierung nicht durch die fluoreszierenden Moll.  $\text{A}_1$  bzw.  $\text{A}_2$  selbst, sondern durch die Nachbarmoll., d. h.  $\text{A}_2$  durch  $\text{A}_1$  u. umgekehrt, verursacht wird. Für Acridin werden die vermuteten Moll.-Formen  $\text{A}_1$  u.  $\text{A}_2$  angegeben: Der Bande bei 4270 Å, deren Relativintensität mit zunehmender Verdünnung abnimmt, wird Formel  $\text{A}_1$  u.  $\text{A}_2$  oder eine ähnliche Formel mit Alkohol auf der N-Doppelbindung zugeschrieben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 1033—37. Okt./Dez. 1945.) ZANKER. D 118

**Didier Bertrand**, *Sichtbare Fluoreszenz und chemische Struktur*. 8. Mitt. *Erste Schlußfolgerungen*. (7. vgl. vorst. Ref.) Unter Hinweis auf die klass. Theorien wird gezeigt, daß die in den vorst. Mitt. untersuchten Stoffe in der Fluoreszenz (Fz.) mehr Anomalien zeigen, als es nach den bisher aufgestellten Regeln der Fall sein müßte. Vf. schlägt eine neue Theorie vor; diese steht in Übereinstimmung mit den früheren Tatsachen u. wird an einigen Beispielen dargelegt u. gerechtfertigt. Dabei werden folgende Hypothesen aufgestellt: 1. Für die untersuchten Verb. ist der atomare N, O oder C der Fz.-Erzeuger. Diese Atome haben eine gewisse Zahl von Schwingungsmöglichkeiten; der Molekelrest wirkt nur wie ein elektromagnet. Oscillator. Er absorbiert mehr oder weniger diese oder jene Frequenz u. läßt damit Fz. nur von entsprechendem Bereich zu u. erklärt damit auch die Erniedrigung der Ausbeute. 2. Die bevorzugten Gruppen der Schwingungen hängen wahrscheinlich vom Molekelzustand ab, d. h. der oxydierte N besitzt keine Schwingung im Sichtbaren. Das ist der Fall bei  $-\text{NO}_2$  u. gilt auch für  $\text{O}=\text{C}=(\text{R})_2$ . 3. In einer Mol. besitzen mehrere Atome die Möglichkeit zur sichtbaren Fz.; so gibt, im Gegensatz zur UV-Absorption, allg. nur ein einziges die Schwingung ab, die anderen vermitteln mit dem Molekelrest. Vf. bezeichnet dies als Ausschlußregel. — Die Rechtfertigung wird durch Ergebnisse aus den vorst. Mitt. als auch durch die anderer Arbeiten gegeben. Das *Yohimbin*, ein  $\beta$ -Carbolinderiv., besitzt z. B. im Mol. 4 Atome für sichtbare Fz. u. zeigt ein Spektr., das dem des tert. Amino-N entspricht. Als weitere Bestätigung der Theorie wird die Fz. der *Pterine* u. *Thiopterine* erwähnt, bei denen im ersten Fall dem O der Lactimform u. im zweiten dem S der Lactamform die Fz. zugeordnet wird. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 1037—40. Okt./Dez. 1945.) ZANKER. D 118

**Thomas C. Butler**, *Die Energieverteilung der Strahlungsenergie in den Fluoreszenzspektren von Atebrin und einigen anderen Acridinderivaten*. Es werden die Fluoreszenzspektren von *Atebrin* (I) in Bzl., Isoamylalkohol (II), 85%ig. Milchsäure u. in Phosphatpufferlsg. mit dem  $\text{pH}$  5,9 u. 8,0, 3-Chlor-7-methoxy-9-aminoacridin (III) in W., 3,9-Dichlor-7-methoxyacridin (IV) in II u. 3-Chlor-7-methoxy-9-acridon (V) in Bzl. durch eine photograph. Meth. bestimmt. Zur Anregung dient die Hg-Linie bei 365  $\text{m}\mu$ . Die Fluoreszenzmaxima von I liegen in der Nähe von 500  $\text{m}\mu$ , die Maxima der anderen Verb. bei 480 (III), 450 (IV) u. 420  $\text{m}\mu$  (V). (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80. 70—73. Jan. 1944. Nashville, Tenn., Vanderbilt Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.) GÜNTHER WOLFF. D 118

**L. K. Evans und A. E. Gillam**, *Die Wirkung der molekularen Umgebung auf die Absorptionsspektren organischer Verbindungen in Lösung*. 4. Mitt. *Dienone und Dienale*. (3. vgl. C. 1944. II. 628.) In Fortführung ihrer Arbeiten über Absorptionsspektren konjugierter Dienone u. Dienale wurde das Spektr. von  $\psi$ -Jonon (IV) in NaOH ( $[\lambda_{\text{max}}]$  2930), Ae. (2855), Dioxan (2870), Hexan (2845), Chf. (2960) u. A.



(2920 Å) aufgenommen. Bei Verlängerung der konjugierten Kette findet allg. Verschiebung der K-Bande nach längeren Wellen statt, es sei denn, das Dienon enthält unkonjugierte Äthylgruppen wie z. B. in Methylheptenon. Zur Unters. des Einfl. von Substituenten auf das Spekt. des konjugierten Dienonsyst. wurden die Spektren nachst. Verb. in A. bzw. in anderen Lösungsm., soweit erforderlich, aufgenommen u. auf die in A. umgerechnet: *Tageton*, [ $\lambda_{\max}$ ] 2690 Å ([ $\epsilon$ ] = 20000);  $\Delta^{3,5}$ -Heptadienon-(2) (I), 2710 (22600);  $\Delta^{2,4}$ -Hexadienal, 2700 (26500); 4-Methyl- $\Delta^{4,6}$ -octadienon-(3) (III), 2790; 4-Äthyl- $\Delta^{3,5}$ -nonadienon-(2) (II), 2815 (19000);  $\Delta^{3,5}$ -Cholestadienon-(7), 2800 (26900);  $\Delta^{4,6}$ -Cholestadienon-(3), 2870;  $\Delta^{4,6}$ -Androstadienon-(3.17), 2850;  $\Delta^{3,5}$ -Androstadienol-(17)-on-(7), 2760; *iso-Ergosteron* (V) 2815; *iso-Ergostratrienon*, 2810 (40000); 6-Dehydroprogesteron, 2820 (25120); 6-Dehydrotestosteron, 2860 (29510); 6-Dehydrodesoxycorticosteron, 2830 (33900); 7-Keto- $\Delta^{3,5}$ -ätiocoladiensäuremethylester, 2790 (25120); *Citrylidenacetaldehyd*, 2900 (21800); 5-Oxy-2-keto- $\alpha$ - $\beta$ -dicyclohexylidenäthan, 3090 (23200), dessen *Acetat* (VI), 3090 (23200); 6-Äthoxy- $\Delta^{4,6}$ -cholestadienon-(3), 3015;  $\beta$ -Jonon (VIII), 2935 (8700);  $\beta$ -Cyclocitrylidenacetaldehyd, 2930 (8000); 1-Keto-3-cyclohexenyl- $\Delta^2$ -oktahydronaphthalin (VII), 2815 (25700); 4,6-Dibrom- $\Delta^{4,6}$ -cholestadienon-(3), 2930; 4,6-Dibrom- $\Delta^{3,5}$ -cholestadienon-(7), 3030; 4,6,7-Tribrom- $\Delta^{4,6}$ -cholestadienon-(3), 3130 Å. Wie vorst. Ergebnisse mit einigen Ausnahmen zeigen, findet mit zunehmender Substitution Bathochromie (pro Substituent ca. 100 Å) statt. Die Unterschiede zwischen Keton u. entsprechendem Aldehyd (letzterer ist weniger gefärbt, l. c.) verschwinden bei stärker ungesätt. Verb., desgl. wirkt, wie früher bei den weniger gesätt. Verb. bereits festgestellt, Substitution in  $\beta$ -,  $\gamma$ - usw. Stellung stärker bathochrom als in  $\alpha$ -Stellung. — Ferner wurden die Spektren der Semicarbazone u. Phenylsemicarbazone vorst. Verb. aufgenommen (soweit nicht bes. vermerkt in A.): Semicarbazone von: I, [ $\lambda_{\max}$ ] 2900 Å ([ $\epsilon$ ] = 37000); II, 2950 (38600); III, 2910 (33500); IV, 2995 (45400); V, 3080 (22300 in Chlf.); VI, 3090 (22030); *Eucarvon* 2270 u. 3090 (8030 u. 16460); u. VII, 3000 Å (25100). — Phenylsemicarbazone von: *Carvon*, 2775 Å (28200); *Piperiton*, 2810 Å (30500); 1-Methylcyclohexanon-(3), 2780 (30800);  $\beta$ -Cyclocitral, 2805 (26600); Verb.  $C_{15}H_{32}O$  (BURAWOY, J. chem. Soc. [London] 1941. 20), 2765 (40600); IV, 3090 (49000); VIII, 2890 (28600); II, 3025 (41000); I, 3000 (46000).

Versuche: I, Kp.<sub>15</sub> 75—78°, aus Crotonaldehyd + Aceton in A. in Ggw. von NaOH unter 5°, Ausäthern u. Destillation. — IV, Kp.<sub>14</sub> 146—148°, analog vorst. Verb. aus Aceton + Citral. — II, Kp.<sub>15</sub> 116—118°, aus 100 g 2-Äthyl- $\Delta^2$ -hexenaldehyd + Aceton; 20 cm<sup>3</sup> (Ausbeute). — III, Kp.<sub>15</sub> 103—105°, aus Crotonaldehyd + Diäthylketon; wenig. (J. chem. Soc. [London] 1945. 432—36. Juli. Manchester, Univ.) LEHWALD. D 118

W. D. Kumler und L. A. Strait, *Die Ultravioletabsorptionsspektren und Resonanz in Benzolderivaten: Sulfanilamid, Metanilamid, p-Aminobenzoesäure, Benzolsulfonamid, Benzoesäure und Anilin*. Zur Unters. ihrer Resonanzzustände wurden die UV-Spektren obiger Verb. in saurer, bas., wss. u. NaCl-Lsg. aufgenommen. Die Spektren von Metanilamid (IV) u. Sulfanilamid (I) in saurer Lsg. ähneln dem Spekt. von Benzolsulfonamid (III) in wss. Lösung. Allg. wird festgestellt, daß irgendeine arom., N-substituierte u. nichtsubstituierte Aminoverb. in saurer Lsg. ein Spekt. annimmt, das einer analogen Verb., in der die Aminogruppe durch H oder Alkyl substituiert ist, ähnelt, da die Aminogruppe als Salz nicht mit dem übrigen Molekülrest in Resonanz treten kann. Die größeren Extinktionskoeffizienten von I u. p-Aminobenzoesäure (II) in bas. Lsg. gegenüber denen in NaCl-Lsg. zeigten, daß die Hauptresonanz des Ions mehr zum Spekt.-beiträgt als die des Moleküls. Für das umgekehrte Verh. von II u. III wird eine Deutung angeführt. Die Unterschiede des Spekt. von p-Nitroanilin in Hexan, Dioxan u. W. wird auf Solvationseffekte zurückgeführt, da in Hexan keine H-Brückenbindung möglich ist. Die Ähnlichkeit des Spekt. von IV mit dem von Anilin u. seine Verschiedenheit von dem von III wird damit erklärt, daß die Amino- u. Sulfamidoresonanz verschieden sind. Bei der einen wird eine negative Ladung dem gleichen C-Atom zugeführt, das bei der anderen eine positive Ladung erhält. Die stärkere Aminoresonanz best. gewöhnlich den Charakter des Spektrums (Spektren s. Orig.). (J. Amer. chem. Soc. 65. 2349—54. Dez. 1943. San Francisco, Calif., Univ., Med. Center, Coll. of Pharm. and Spectrographic Labor.) LEHWALD. D 118

Walter Kauzmann, *Der Temperatureinfluß auf die Gültigkeit der Hudsonschen Isorotationsregel*. Aus theoret. Überlegungen kommt Vf. zu der Überzeugung, daß die Gründe für die Nichterfüllung der Hudsonschen Isorotationsregel bei Kohlenhydraten in der Temp.-Abhängigkeit der Rotation zu suchen sind. Messungen an

verschied. Zuckern bei mehreren Temp. u. verschied. Wellenlängen stützen diese Annahme. Mit steigender Temp. wird die Regel besser erfüllt. Im untersuchten Temp.-Bereich (20—80°) ändert sich die Rotation gleichsinnig mit der Temperatur. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1626—29. Juli 1942. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labor.) MARSEN. D 119

**E. L. Warrick**, *Die Anwendung der Bindungsrefraktion in der Organo-Silicium-chemie*. Unter Verwendung der von DENBIGH (C. 1941. I. 3493) ermittelten Bindungsrefraktionen für organ. Verb. werden aus einer Anzahl organ. Si-Verb. folgende Bindungsrefraktionen erhalten: Si—O 1,75 (cm<sup>3</sup>/Mol), Si—C<sub>alph.</sub> 2,50, Si—C<sub>atom.</sub> 2,56, Si—Si 5,65, Si—H 3,20, Si—F, 1,50, Si—Cl 7,20, Si—Br 10,20, Si—N 2,0 u. Si—S 6,25. Mit Hilfe dieser Werte werden für 72 organ. Si-Verb. die Mol.-Refraktionen mit einer Genauigkeit von durchschnittlich 0,62% berechnet. Größere Abweichungen treten lediglich bei N-haltigen u. ungesätt. Si-Verb. auf, was wahrscheinlich auf der Dipolwrkg. von stark ionisierten Si—O- u. Si—Cl-Bindungen beruhen dürfte. Das hier entwickelte Berechnungssyst. ist einfacher u. leichter anwendbar als das von SAUER (vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 954) ausgearbeitete Syst. der Gruppen- u. Bindungsrefraktionen. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2455—59. Dez. 1946. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst. of Ind. Res.) LEHWALD. D 119

**Albert S. Wilkerson**, *Optische Eigenschaften von 2-Sulfanilamidopyrimidin (Sulfadiazin)*. Das 2-Sulfanilamidopyrimidin (Sulfadiazin) hat folgende Eigenschaften: F. 254°, monoklin, farblos, durchsichtig bis durchscheinend, glasartig glänzend. Völlige rechtwinklig-pinakoidale Spaltung. H = 1—2. Löslichkeit 0,0123 g/100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O bei 37°. Optisch biaxial positiv;  $\alpha = 1,680$ ;  $\beta = 1,695$ ;  $\gamma = 1,788 \pm 0,002$ .  $2V = 45—46^\circ$ , Y || b, Z<sub>ac</sub> = 20°(?), Ausdehnung || b. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2230. Sept. 1942. New Brunswick, N. J., Rutgers Univ.) WALTER SIMON. D 119

**Paul Gaubert**, *In anisotropen flüssigen Tropfen von p-Azoxyanisol durch organische Substanzen mit Drehungsvermögen erzeugte bewegliche Ringe*. Versetzt man einen Tropfen von kristallinfl. p-Azoxyanisol auf einem Glasplättchen mit einer geringen Menge einer opt. akt. organ. Verb., dann beobachtet man bei Drehung eines der beiden Nicols im Mikroskop bewegliche Ringe. Dreht man den Analysator im Uhrzeigersinne, dann nähern sich bei Zusatz einer linksdrehenden Verb. die Ringe dem Mittelpunkt u. entfernen sich vom Zentrum bei Zusatz einer rechtsdrehenden Verbindung. Das Umgekehrte tritt bei Drehung des Polarizers auf. Man kann demnach auf diese Weise mit einer geringen Substanzmenge das Auftreten eines Drehvermögens sowie dessen Sinn nachweisen. Als linksdrehende Verb. wurden benutzt: Cholesterin u. dessen Benzoat, Propionat, Isovalerianat u. Caprinat, Ergosterin, Codein, Pikrotoxin, Chinin, Salicin, Phlorrhizin u. Abietinsäure. Bei der letzteren Säure entfernen sich die Ringe bei Drehung des Analysators vom Zentrum. Die gleiche Beobachtung wurde bei Strychnin, Morphin u. Santonin gemacht. Als rechtsdrehende Substanzen wurden untersucht: Cholsäure, akt. Cyanbenzalaminozimtsäureamylester, Camphersulfonsäure von REYCHLER, Chinidin, Cinchonin, Saccharin (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) u. Isosaccharin. Auch hier wurden einige Ausnahmen von der Regel beobachtet, so z. B. mit Cinchonamin, Cinchonifin u. Conicin. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 66. 293—304. Jan./Juni 1943.) GOTTFRIED. D 119

**Roger Pajeau und Jean Lecomte**, *Bemerkungen über die Infrarotabsorption von Halogenderivaten des Toluols*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1947. 1174.) Die Infrarotabsorptionsspektren von mehreren Dihalogenderiv. des Toluols werden im Bereich 500 bis 1700 cm<sup>-1</sup> best. u. in Zahlentafeln aufgeführt. Die Ergebnisse spiegeln die Symmetrie der Moll. wieder. (1.3.5- bzw. 1.2.4- bzw. 1.3.4-Stellung der Substituenten.) (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 540—42. Sept./Okt. 1946. Paris, Sorbonne, Labor. des Recherches Phys. u. Poitiers, Fac. des Sci., Labor. de Chim. Phys.) WESLY. D 120

**Marc de Hemptinne und Théo Dochaerd**, *Ramanspektren der Deuteromethylhalogenide*. 1. Mitt. *Spektren von CD<sub>3</sub>Cl und CD<sub>3</sub>Br*. Es wurden die Haupt-RAMAN-Linien von CD<sub>3</sub>Cl u. CD<sub>3</sub>Br gemessen u. mit den bereits bekannten u. erneut gemessenen Linien von CH<sub>3</sub>Cl u. CH<sub>3</sub>Br verglichen. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 29 447—56. 1943. Louvain, Univ., Dép. de phys. nucléaire et moléculaire.) GOTTFRIED. D 120

**H. Gerding und A. P. van der Vet**, *Ramanspektren der sieben isomeren Pentene und quantitative Analyse zweier Gemische mittels des Ramaneffekts*. Die RAMAN-Spektren folgender hochgereinigter u. zur Verhinderung der Peroxydbldg. über



Aktivkohle unter N<sub>2</sub> aufbewahrter *Pentene* werden neu vermessen (ZEISS-Prismen-Spektrograph u. Kamera mittlerer Brennweite): *Penten-(1)* (I), Kp.<sub>760</sub> 30,0°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3716, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,641; *cis-Penten-(2)* (II), Kp.<sub>760</sub> 36,85°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3828, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,6560; *trans-Penten-(2)* (III), F. —141,3°, Kp.<sub>760</sub> 36,35°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3794, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,6489; *2-Methylbuten-(1)* (IV), Kp.<sub>760</sub> 31,15°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3779, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,6506; *3-Methylbuten-(1)* (V), Kp.<sub>760</sub> 20,0°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3671, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,635; *2-Methylbuten-(2)* (VI), Kp.<sub>760</sub> 38,50°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3877, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,6620 u. *Cyclopenten* (VII), Kp.<sub>760</sub> 44,4°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4229, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7724. Die Frequenzen u. relativen Intensitäten werden tabellar. u. graph. wiedergegeben. Der Vgl. mit Literaturwerten zeigt im allg. gute Übereinstimmung. In einigen Fällen werden Korrekturen früherer Werte diskutiert. Darüber hinaus werden in verschied. Fällen weitere schwache Frequenzen entdeckt. Polarisationsmessungen an VII zeigen gute Übereinstimmung mit REITZ (C. 1937. II. 367; C. 1939. I. 78). Für die Linie 1440 (6) cm<sup>-1</sup> finden Vff.  $\rho = 0,74$ , während REITZ  $\rho = 0,48$  angibt. Die VII-Symmetrie wird kurz diskutiert. — Aus den Spektren werden folgende Zuordnungen der Frequenzen zu best. Doppelbindungstypen abgeleitet: H<sub>2</sub>C=CHR (z. B. I u. V) 1642 (cm<sup>-1</sup>), H<sub>2</sub>C=CR<sub>2</sub> (z. B. IV) 1652, R<sub>2</sub>C=C=CHR<sub>3</sub> (z. B. VI) 1677, cis-R<sub>1</sub>HC=CHR<sub>2</sub> (z. B. II) 1659, trans-R<sub>1</sub>HC=CHR<sub>2</sub> (z. B. III) 1674. Im 900—1000-Bereich zeigen die Pentene folgende der 1—2- bzw. 2—3-Doppelbindung zuzuordnende Schwingungen: I 913 u. 996, II 934 u. 966, III 951, IV 935 u. 983, V 921, 956 u. 992, u. VI 953. — Die quantitative Best. von Gemischen der Isomeren mittels RAMAN-spektroskop. Intensitätsmessungen wird näher untersucht. Alle Isomeren sind so nicht nebeneinander bestimmbar, doch können sie durch Rektifikation über eine 40bödige Kolonne in die 4 Fraktionen: V, I + IV, II + III + VI u. VII aufgeteilt werden. Zur spektroskop. Best. von I u. IV nebeneinander dienen dann die Intensitätsverhältnisse der Linien 1298 bzw. 772 u. von II, III u. VI nebeneinander: 861 bzw. 489 bzw. 526 u. 768 (beide wahlweise für VI). An Testgemischen durchgeführte Bestimmungen ergaben Fehler von ca.  $\pm 1\%$ . — Einzelheiten der Meth. vgl. Original. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64. 257—71. Nov. 1945. Amsterdam, Univ., Labor. for gen. and inorgan. Chem.) PRCHAL. D 120

Roger Pajeau, *Bestimmung von Isomeren. Ramanspektren.* — *p*-tert.-Butyläthylbenzol. — *p* Methylacetophenon. (Vgl. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. [1945.] 637.) *p*-tert.-Butyläthylbenzol (I; Kp. 206—207°) entsteht in 43%ig. Ausbeute beim Kochen von Isobutylbromid u. Äthylbenzol (II) in Ggw. von FeCl<sub>3</sub> u. in 62%ig. Ausbeute beim Zutropfen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1.82) zu Isobutanol u. II. Im Gegensatz zum Toluolanalogon (l. c.) wird I durch AlCl<sub>3</sub> bei 50° nicht umgelagert; es findet lediglich in geringer Menge Spaltung zu II statt. Zum Strukturbeweis wurde I auch durch Hydrierung von *p*-tert.-Butylacetophenon nach CLEMMENSEN (3std. Kochen mit Zn/HCl; 60% Ausbeute) hergestellt. — *p*-Methylacetophenon (Kp. 224°) entsteht unter der katalyt. Einw. von FeCl<sub>3</sub> auf Toluol u. Acetylchlorid (vgl. dagegen ESSNER u. GOSSIN [1884]) u. gibt bei der CLEMMENSEN-Red. in 65%ig. Ausbeute *p*-Methyläthylbenzol, Kp. 161°. Die Daten der RAMAN-Spektren der Verb. sind angegeben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 544—45. Sept./Okt. 1946. Poitiers, Fac. des Sci., Labor. de chim. phys.) LEHWALD. D 120

Taro Hayashi, *Geometrische Isomerie von 2,3-Diphenyl-2,3-dihydropyrazin.* Die Kondensation von meso-Stilbendiamin (meso-I) mit der Bisulfidverb. von Glyoxal gibt *cis*-2,3-Diphenyl-2,3-dihydropyrazin (*cis*-II), *trans*-II wird analog nur aus rac.-I-Hydrochlorid erhalten. *cis*-II schm. niedriger u. ist leichter lösl. als *trans*-II. *cis*-II bildet ein Di-, *trans*-II ein Monohydrochlorid. Während das aus Benzil u. Äthyldiamin hergestellte 5,6-Diphenyl-2,3-dihydropyrazin in verd. HCl wieder gespalten wird, sind *cis*- u. *trans*-II stabil.

Versuche: meso-Stilbendiamin (meso-I), F. 117—118°, durch Red. von Benzildioxim mit Na in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. — *cis*-2,3-Diphenyl-2,3-dihydropyrazin (*cis*-II), C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, F. 163—164,5°, durch 3std. Erwärmen von 1 g meso-I u. 1,7 g Glyoxalbisulfidverb. in W. auf 70—80°, Nadeln aus Äthylacetat; sublimiert bei 130°/30 mm; 0,6 g (Ausbeute). Dihydrochloriddihydrat, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> · 2 HCl · 2 H<sub>2</sub>O, F. 239—240°, Nadeln. Hexachloroplatinat, Hexahydrat, 2 · C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, F. 216—217° (Zers.), aus 10%ig. alkoh. HCl schwach orangefarbene Nadeln. Pikrat, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 148 bis 150°; aus gelbe Nadeln. — *trans*-II, F. 199—200°, aus rac.-I-Hydrochlorid u. der Glyoxalbisulfidverb. in 10%ig. HCl wie vorst., Zers. des gebildeten Hydrochlorids mit 30%ig. KOH u. Ausäthern; aus Bzl. Prismen. Monohydrochloriddihydrat, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> · HCl · 2 H<sub>2</sub>O, F. 287—288° (Zers.). Hexachloroplatinat, Hexahydrat, 2 · C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, F. 243—244° (Zers.), aus HCl orangefarbene Kristalle. Pikrat, F. 221—223° (Zers.); aus A. gelbe Blättchen. *trans*-II bildet ein sehr hygro-

skop. krist.  $\alpha$ -Bromcamphersulfonat. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 38. Nr. 1042. 455—65. Sept. 1941. [Orig.: engl.] LEHWALD. D 123)

**Taro Hayashi**, Die Konfiguration der geometrischen Isomeren von 2.3-Diphenylpiperazin. (Vgl. vorst. Ref.)  $\alpha$ -u.  $\beta$ -2.3-Diphenylpiperazin (I) wurden sowohl durch Red. von 5.6-Diphenyl-2.3-dihydropyrazin (II) mit Na in Amylol als auch durch Hydrierung der durch Kondensation von Glyoxal u. meso- bzw. rac.-Stilbendiamin erhaltenen *cis*- u. *trans*-2.3-Diphenyl-2.3-dihydropyrazine gewonnen. Hieraus folgt, daß die  $\alpha$ -Form *trans*-, die  $\beta$ -Form *cis*-Konfiguration besitzt. Bei der Annahme, daß der Piperazinring im geometr. Verh. dem Cyclohexanring ähnlich ist u. damit die bei jenem gefundenen Gesetzmäßigkeiten gelten, lassen sich aus der Auftrennung von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -I in die opt. akt. Formen ebenfalls Rückschlüsse auf die geometr. Struktur ziehen. Bei der Auftrennung über die *Mono-d-tartrate* wurde ein  $\alpha$ -I von  $[\alpha]_D^{25} + 0,7^\circ$  (A.) erhalten, über die  $\alpha$ -Bromcamphersulfonate ein  $\alpha$ -I, dessen Benzoylderiv. ein  $[\alpha]_D^{25}$  von  $+3,6^\circ$  (A.) aufwies. Da von  $\beta$ -I keine opt. akt. Isomere erhalten werden konnten, kann auch hiernach  $\alpha$ -I als *trans*-,  $\beta$ -I als *cis*-Konfiguration angesehen werden.  $\beta$ -I wird durch Zn-Staub zu II dehydriert.

Versuche: 5.6-Diphenyl-2.3-dihydropyrazin (II), C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, F. 160,5—161,5°, aus Benzil u. Äthylendiamin nach MASON [1889]; gelbliche Blättchen. — 2.3-Diphenylpyrazin, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, F. 118—119°, aus II nach MASON (l. c.); orangegelbe Blättchen. —  $\alpha$ -2.3-Diphenylpiperazin ( $\alpha$ -I), C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, F. 123—124°, a) durch 4std. Zufügen von 20 g Na zu 6 g II in sd. Amylalkohol, Gießen in W., Ausziehen mit Bzl., Behandeln des Extraktückstands mit 2%ig. HCl u. Alkalisieren des Filtrats mit NH<sub>4</sub>OH; aus Pae. Nadeln; 2 g (Ausbeute); ergibt beim 3std. Erhitzen mit Zn-Staub unter CO<sub>2</sub> bei 245—255° u. Extrahieren mit sd. A. II. 1.4-Diacetylderiv., C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, F. 188—191° (A.). 1.4-Dibenzoylderiv., C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, F. 165—166,5°; aus wss. A. Prismen. Dihydrochlorid, F. 321—323° (Zers.). Pikrat, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 240—242° (Zers.), aus A. gelbe Prismen. *Mono-d-tartrat*, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, F. 245—247° (Zers.); aus W. Nadeln [opt. akt.  $\alpha$ -I; hieraus: F. 123—124° (Pae.);  $[\alpha]_D^{25} + 0,7^\circ$  (A.)]. Di- $\alpha$ -bromcampher- $\pi$ -sulfonat, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> · (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>SBr)<sub>2</sub>, F. 273—275° (Zers.).  $\beta$ -I, F. 108—109°, a) aus der Mutterlauge bei vorst. a); aus Pae. Nadeln; b) durch Red. von *cis*-2.3-Diphenyl-2.3-dihydropyrazin in A. mit Na, Einengen, Ansäuern mit 10%ig. HCl. 1.4-Diacetylderiv., F. 203—204° (Bzl.). 1.4-Dibenzoylderiv., F. 216—217°, aus A. Prismen. Dihydrochlorid, F. 290—292° (Zers.). *Monopikrat*, F. 219—221° (Zers.), aus A. gelbe Prismen. *Mono-d-tartrat*, F. 112—114°; hexagonale Kristalle.  $\alpha$ -Bromcampher- $\pi$ -sulfonat, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> · C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>SBr, F. 146—148°;  $[\alpha]_D^{25} + 56,7^\circ$  (A.). *d*-Methylencampher, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, F. 185—186° (Zers.); aus A. Platten;  $[\alpha]_D^{25} + 306,4^\circ$  (A.). (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 38. Nr. 1043. 466—86. Sept. 1941. [Orig.: engl.] LEHWALD. D 123)

**Taro Hayashi**, Die geometrische Isomerie von 2.3.5.6-Tetraphenyl-2.3-dihydropyrazin und 2.3-Diphenyl-2.3-dihydrophenanthrapyrazin. (Vgl. vorst. Ref.) *cis*-2.3.5.6-Tetraphenyl-2.3-dihydropyrazin (*cis*-I) entsteht durch Kondensation von Benzil (II) u. meso-Stilbendiamin (*meso*-III), *trans*-I aus II u. rac. III. Analog entstehen *cis*- u. *trans*-2.3-Diphenyl-2.3-dihydrophenanthrapyrazin (*cis*- u. *trans*-IV) aus Phenanthrachinon (V) mit meso- u. rac. III.

Versuche (FF. korr.): *cis*-I, C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>, F. 253—254°, durch 3std. Kochen von 0,5 g *meso*-III u. 0,5 g II in A.; Nadeln aus Aceton; 0,9 g (Ausbeute); werden beim längeren Stehen grüngelb. *trans*-I, F. 199,5—200,5°, wie *cis*-I aus 0,5 g II u. 0,5 g rac.-III; Prismen aus Aceton. — *cis*-IV, C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, F. 272—273°, durch 3std. Kochen von 0,2 g *meso*-III u. 0,2 g V in A.; gelbliche Kristalle aus Äthylacetat; 0,2 g *trans*-IV, F. 273—274°, analog *cis*-IV aus 0,2 g V u. 0,2 g rac.-III; gelbliche Prismen aus Bzl.; 0,3 g. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1056. 89—93. Okt. 1941. [Orig.: engl.] LEHWALD. D 123)

**Taro Hayashi**, Stereochemische Untersuchungen über 2.3-Diphenyl- und 2.3-Dimethyl-2.3-dihydroindol. (Vgl. vorst. Ref.) In der Erwartung, daß sich 2.3-Dialkyl-2.3-dihydroindole in geometr. Isomere auftrennen lassen, werden 2.3-Diphenyl- u. 2.3-Dimethylindol durch Zn/HCl, letzteres auch elektrolyt., zu 2.3-Diphenyl-(I) u. 2.3-Dimethyl-2.3-dihydroindol (II) reduziert. In jedem Fall entsteht jedoch nur eine einzige Verbindung. Die Auftrennung der Red.-Prodd. wurde durch fraktionierte Rekrystallisation aus A. oder Pae., durch Rekrystallisation des Hydrochlorids u. des Acetylderiv. von I sowie des Oxalates von II aus Aceton versucht. Durch fraktionierte Kristallisation des  $\alpha$ -Bromcampher- $\pi$ -sulfonylderiv. von I konnten opt. Isomere erhalten werden. Auf Grund der Erkenntnisse von OTTO (Ber. dtsh. chem. Ges. 51. [1928.] 2133) wird angenommen, daß



es sich bei den gebildeten Formen von I u. II um die *cis*-Formen handelt. Die Ursache der Bldg. von nur einer Form wird eingehend an Literaturbeispielen erörtert (vgl. Orig.).

Versuche: *rac*.-2.3-Diphenyl-2.3-dihydroindol (*rac*.-I), C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N, F. 111—112°, durch Zutropfen von HCl zu einer sd. Suspension von 2.3-Diphenylindol u. Zn-Staub in A., 10std. Erhitzen, Verdünnen des Filtrates mit W., Abdampfen des A., Alkalisieren mit 30%ig. NaOH u. Ausäthern; aus PAe. Prismen; die Red.-Vers. mit Sn/HCl, Na/A., sowie die elektrolyt. Red. u. die katalyt. Red. über Pd/Kohle oder PdCl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH blieben erfolglos. *Acetylderiv.*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N(CH<sub>3</sub>CO), F. 151—152° (A.). *Benzolsulfonylderiv.*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>), F. 143—144° (A.). *Pikrat*, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 149—150° (Zers.), aus Bzl. gelbe Kristalle. *Hydrochlorid*, F. 217 bis 218° (Zers.). *α*-Bromcampher-π-sulfonylderiv., C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N·C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>BrS, F. 233—238° (Zers., A.); gibt bei der Rekrystallisation aus A. u. anschließenden Zers. mit NH<sub>4</sub>OH ein I vom F. 104,5—105,5° (PAe.), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +41,4° (Bzl.); daneben ein *d*-I, F. 102 bis 106° (PAe.), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +7,6° (Bzl.). — 2.3-Dimethyl-2.3-dihydroindol (II), Kp. 239 bis 240°, a) durch Red. von 2.3-Dimethylindol wie vorst.; gelbliche Fl. mit charakterist. Geruch; b) durch elektrolyt. Red. des Dimethylindols in 20%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an Pb-Elektroden bei 90° u. 0,05 A/cm<sup>2</sup> in 20 Std., Alkalisieren u. Ausäthern; Red.-Vers. mit HCHO u. Aktivkohle, oder katalyt. über Pd-Kohle in Eisessig oder über PdCl<sub>2</sub> verliefen erfolglos. *Oxalat*, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, F. 133,5—134,5°, Blättchen aus Aceton. *Benzolsulfonylderiv.*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>), F. 112,5—113,5° (PAe.). (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1057. 94—106. Okt. 1941. [Orig.: engl.]

LEHWALD. D 123

Taro Hayashi, Die Darstellung von Stereoisomeren von 1.2-Diphenyl-1.2-diaminoäthan. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Darst. des in einer früheren Mitt. (vgl. vorvorst. Ref.) erforderlichen *meso*- u. *rac*.-1.2-Diphenyl-1.2-diaminoäthans (*meso*- u. *rac*.-Stilbendiamins; *meso*- u. *rac*.-I; dort III) werden frühere Methoden erneut untersucht. Die Red. von Amarin (II; vgl. GROSSMANN [1899.]) bzw. von Isoamarin (III; vgl. JAPP u. MOIR [1900.]) zu *meso*- bzw. *rac*.-I verläuft mit den angegebenen Ergebnissen, hingegen ergibt die Red. von α- u. β-Benzildioxim mit Na in A. bei einigen Verss. nur *meso*-I, bei anderen dagegen auch *rac*.-I (vgl. dagegen FEIST [1894.]) Die Gewinnung von *meso*-I aus II nach MILLS u. QUBELL (C. 1936. I. 303) u. von *rac*.-I aus III nach LIFSCHITZ u. BOS (C. 1940. I. 3103) verläuft wie folgt: II (III) → *N*-Acetyl-*N'*-benzoyl-*meso*(*rac*.)-stilbendiamin → *Benzoyl-meso*(*rac*.)-stilbendiamin → *meso*(*rac*.)-I. *meso*-I u. seine Deriv. besitzen stets einen höheren F. als die *rac*.-I-Verbindungen.

Versuche: *meso*-I, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, F. 118,5—119,5°, a) durch 3std. Zufügen von Na zu einer sd. Lsg. von α-Benzildioxim in A., Verdünnen, Ansäuern, Abdampfen des A. u. Alkalisieren; aus A. Nadeln; b) analog a) aus β-Benzildioxim; c) wie b) mit Na in Amylol; d) wie a) bei Raumtemperatur. *Dihydrochlorid*, F. 250—252°. *Dipikrat*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 225°. *Dibenzoylderiv.*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>(COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, F. 354—355°, a) aus *meso*-I nach SCHOTTEN-BAUMANN; aus Nitrobenzol Prismen; b) aus dem Monobenzoylderiv. wie a). *Dibenzalderiv.*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>(=CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, F. 167—168°, durch ½std. Erwärmen von *meso*-I u. Benzaldehyd; aus A. Prismen. *Di*-[*o*-oxybenzal]-deriv., C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>(=CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>, F. 200°. *Diacetylderiv.*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>(COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, F. 330—331° (Bzl.). *CO*<sub>2</sub>-Additionsverb. mit *meso*-I, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>, Zers. bei 114°, durch Sättigen von *meso*-I in absol. Ae. mit CO<sub>2</sub>. *N*-Acetyl-*N'*-benzoylderiv., C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>(COCH<sub>3</sub>)(COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), F. 320,5—321,5° (A.), aus Amarin nach MILLS (l. c.). *Monobenzoylderiv.*, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>(COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), F. 197,5—198,5°, aus vorst. Deriv. u. alkoh. HCl (24std. Kochen). Daneben als Hauptprod. *meso*-I. — *rac*.-I, F. 82—83°, a) bei einem anderen Vers. bei vorst. *meso*-I a); b) aus nachst. Verb. durch 25std. Erhitzen mit alkoh. HCl. *Dihydrochlorid*, F. 248°. *Dipikrat*, F. 217—218°. *N*-Acetyl-*N'*-benzoylderiv., F. 242,5—243,5°, aus Isoamarin nach LIFSCHITZ (l. c.), *Monobenzoylderiv.*, F. 190,5—191,5°, wie bei vorst. b), aber nur 8std. Kochen; aus A. Nadeln. *Dibenzoylderiv.*, F. 287—288°, aus vorst. Deriv. oder *rac*.-I nach SCHOTTEN-BAUMANN. *Dibenzalderiv.*, F. 157—158°, aus *rac*.-I u. Benzaldehyd (½std. Kochen). *Di*-[*o*-oxybenzal]-deriv., F. 180°. *Diacetylderiv.*, F. 264—265°. *CO*<sub>2</sub>-Additionsprod. mit *rac*.-I, Zers. bei 108°. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1058. 107—19. Okt. 1941. [Orig.: engl.]

LEHWALD. D 123

Stefan Benkő, Die Abklärung der Gelatine-Farbstoffphosphore. Inhaltlich ident. mit der C. 1944. I. 979 referierten Arbeit. (Acta Univ. Szegediensis Nicolao Horthy nominat., Sect. Sci. natur., Acta chem. physica 1. 81—96. 1942. Szeged, Univ., Inst. für exper. Phys.)

LEHWALD. D 125

**H. Weil-Malherbe**, *Die Wirkung von Purinen auf fluoreszierende Lösungen*. Die Fluoreszenz polycycl. arom. KW-stoffe (z. B. Phenanthren, Anthracen, 9.10-Dimethylantracen, Pyren, Chrysen, 1.2-Benzanthracen, 9.10-Dimethyl-1.2-benzanthracen, 20-Methylcholanthren, 1.2.5.6-Dibenzanthracen, Coronen, 3.4-Benzopyren) in wss. 1—3%ig. Caffein (I)-Lsgg. wird beim Ansäuern in wechselndem Maße gelöscht. Die Löschung ist reversibel u. wird beim Neutralisieren rückgängig gemacht. Das wirksame fluoreszenzlöschende Agens ist das I<sup>-</sup>, nicht das H<sup>+</sup>-Ion. Ähnlich wie I wirken andere Purinbasen, wie Hypoxanthin, Xanthin, N-Methylxanthin. Harnsäure u. deren Derivv., wie z. B. Di-, Tri- u. Tetramethylharnsäuren, löschen die Fluoreszenz sogar in W. oder wss. A. allein. Der Löschungseffekt wird durch p<sub>H</sub>-Änderungen nicht merklich beeinflusst. Eine 3. Gruppe von den Harnsäuren verschied. Purinen mit elektronegativen Substituenten, z. B. Adenin, Adenosin, Adenylsäure, Guanin, Guanosin, Guanylsäure, 8-Methoxy- u. 8-Chlortheobromin, 8-Methoxy-, 8-Äthoxy- u. Chlorcaffein nehmen eine Zwischenstellung ein u. rufen ohne Ansäuern Löschung hervor, jedoch wird der Effekt in saurer Lsg. bis zu einem gewissen Grade verstärkt. Verb. ohne 4.5- oder an C<sub>6</sub> anschließende Doppelbindung löschen die Fluoreszenz nicht. Die Löschungseffekte sind am stärksten in W. u. nehmen in weniger polaren Solventien ab. Der Effekt beruht auf einer reversiblen photochem. Rk., nicht auf Absorption einer prim. oder sek. Strahlung. Auch bei Nicht-KW-stoffen, z. B. Chininsulfat, Acridinsulfat, Chinaldinsulfat, Thiochrom (II), Riboflavin (III), Fluorescein sind Löschungseffekte feststellbar. Neutrale I-Lsgg. üben manchmal eine derartige Wrkg., z. B. auf III, aus u. rufen in manchen Fällen, z. B. bei II, Mepacrin, Eosin, eine Fluoreszenzverstärkung hervor. Vf. nimmt trotz offensichtlicher Widersprüche an, daß die Löschungseffekte der Purine auf die gleichen intermol. Kräfte zurückgehen, die für die löslichmachende Wrkg. u. die Bldg. von Molekülverb. verantwortlich sind (vgl. WEISS, C. 1944. II. 202). (Biochem. J. 40. 363—68. 1946. Newcastle upon Tyne. Royal Victoria Infirmary, North of England Council of the Brit. Empire Cancer Campaign, Cancer Res. Labor.) K. MAIER. D 125

**Gilbert N. Lewis und M. Kasha**, *Phosphoreszenz in flüssigen Medien und der umgekehrte Prozeß der Singlett-Triplett-Absorption*. Die quasiverbotenen Absorptionsbanden, die den Emissionsbanden der Phosphoreszenz entsprechen (erstere sind Singlett-Triplett-Übergänge (S-T), letztere T-S), unterscheiden sich merklich von den n. Absorptionsbanden (S-S) u. sind durch Lage u. Weite der S-T-Absorptionsbanden, Trennung ihrer Vibrationstruktur u. Intensität der Absorption gekennzeichnet. Die Intensität ist bei breiten u. vielfältigen Banden, wie sie z. B. für Absorption u. Lumineszenz organ. Moll. charakterist. ist, nicht berechenbar, kann dagegen bei jeder Absorption u. Emission, soweit die Banden schmal u. einfach sind, aus der Zeit der entsprechenden Phosphoreszenzemission nach  $\int \epsilon \bar{\nu}_A = 3.47 \cdot 10^8 (1/\bar{\nu}_A \cdot n^2) \cdot (g_u/g_o) \cdot k_o$  ( $\epsilon$  = Extinktionskoeffizient,  $\bar{\nu}_A$  = Maximale der Absorptionsbande,  $n$  = Refraktionsindex des Mediums,  $g_u$  u.  $g_o$  = vielfache Ober- u. Unterzustände;  $k_o$  = Geschwindigkeitskonstante des Emissionsprozesses) berechnet werden. Die Beziehung wurde an der Absorption- u. Fluoreszenzdauer von Rhodamin B u. Fluorescein, sowie an den Absorptionsmessungen von p-Nitrosodiäthylanilin, Nitrosobenzol, Diisopropylbromnitrosomethan, Thiobenzophenon (II), Phenazin, Dibenzalacetone u. p-Dichlorbenzol (III) geprüft, wobei in vielen Fällen die Intensität der S-T-Absorption aus der Phosphoreszenzdauer (I) berechnet werden konnte. Bei kurzer I ruft die S-T-Absorption anomale Färbungen, z. B. bei den Thioketonen u. Nitrosoverb., hervor. Die Resonanz der letzteren im T-Zustand ist ähnlich der von O<sub>2</sub>. Bei II sind die S-T-Absorptions- u. T-S-Emissionsbanden weit getrennt u. sehr breit, der Zwischenraum zwischen den einzelnen Vibrationsbanden ist bei beiden verschieden. Die Polymerisationsfähigkeit der Thioketone u. Nitrosoverb. wird mit dem T-Zustand in Beziehung gebracht. Bei anderen Verb. mit kurzer I (Phenazin u. Dibenzalacetone) waren die S-T-Absorptionsbanden den n. Banden überlagert. Unters. des Spektr. von Bzl. (lange I, daher schwache S-T-Banden) zwischen 12500 u. 2200 Å ergab 4 S-T-Banden, ebenfalls 4 wurden bei III gefunden. Die sogenannte „verzögerte Lumineszenz“ der Dämpfe von Diacetyl u. Pentadion-(2.3) erwies sich als Phosphoreszenz, die Lichtabsorption der Dämpfe beruht auf der Überlagerung der breiten n. Absorptionsbanden durch S—T-Banden (Absorptionskurven s. Orig.) (J. Amer. chem. Soc. 67. 994—1003. 7/6. 1945. Berkeley, Calif., Univ., Chem. Labor.) LEHWALD. D 125

**Marcus E. Hobbs und Archie J. Weith jr.**, *Die elektrischen Momente einiger substituierter Benzoessäuren*. 2. Mitt. Die Momente von o-, m- und p-Fluorbenzoessäuren



und von *o*-Chlor- und *o*-Brombenzoesäuren. (I. vgl. C. 1942. II. 25.) Es wurden die Dipolmomente von obengenannten Verb. in Dioxan gemessen (2,10; 2,15; 1,99; 2,43 u. 2,50 DEBYE-Einheiten). Bei Verwendung des Wertes des letzteren ist der berechnete Winkel  $C_6H_5-COOH$   $74^\circ$ . Vgl. mit den berechneten  $\mu$ -Werten ergaben Abweichungen bis zu 0,38 Einheiten, deren möglicher Ursprung diskutiert wird. (J. Amer. chem. Soc. 65. 967—71. Mai 1943. Durham, N. C., Duke Univ., Chem. Dep.) LEHWALD. D 132

**Adolf Schallamach**, *Dielektrische Relaxation und Viscosität von langkettigen dipolaren Flüssigkeiten*. Für Geraniol (I), Phytol, Phytal, Phitylacetat u. Didihydrocitronellyläther (II) sowie für I in Paraffin u. in *n*-Heptan wurden die Viscosität  $\eta$  u. die dielekt. Relaxation  $\tau$  in Abhängigkeit von der Temp. bestimmt. Bei Frequenzen zwischen 95 Kc/s u. 40 Mc/s wurden die DKK nach der Resonanzmeth., bei 268 Mc/s nach der KAUFMANN-Variante der Meth. von DOUDE gemessen. Während bei niedermol. Substanzen die Temp.-Koeffizienten der beiden Größen gleich sind, war dies hier nur bei II der Fall, meist war  $E_\tau$  bei hohen Temp. beträchtlich größer als  $E_\eta$ , bei tiefen Temp. näherten sie sich. (Trans. Faraday Soc. 42. 495—507. Juni/Juli 1946. Welwyn Garden City, Herts, B. R. P. R. A.) WIEDEMANN. D 132

**Gerald Oster**, *Die dielektrischen Eigenschaften flüssiger Gemische*. (Vgl. C. 1946. I. 895.) Die ONSAGER-KIRKWOOD-Theorie der dielekt. Polarisation polarer Fl. wird auf Lsgg. polarer Moll. in unpolaren Lösungsm. angewendet u. der Hinderungsparameter  $g$  (vgl. KIRKWOOD, C. 1940. I. 833), der ein Maß für die Behinderung der Rotation der nächsten polaren Nachbarmoll. durch ein Mol. darstellt u. damit eine direkte Kennziffer für Ausmaß u. Natur von Mol.-Assoziationen ist, bei den Fl.-Gemischen Aceton- $CCl_4$ , Nitrobenzol-Hexan, *n*-Butylbromid-Hexan, A.-Heptan u. A.-Hexan berechnet.  $g$  zeigt bei allen Gemischen das gleiche Verh.: In der reinen polaren Verb. ist  $g$  etwa 1. Mit zunehmender Verdünnung durch das unpolare Lösungsm. durchläuft  $g$  ein Minimum. Bei hoher Konz. findet parallele Assoziation der Dipole statt, bei niedrigerer Konz. antiparallele Assoziation, während in sehr verd. Lsg. keine gegenseitige Behinderung erfolgt. Temp.-Erhöhungen vermindern den Assoziationsgrad. Niedrige Konz. verschied. polarer Moll. in W. ändern die DK allg. in vorausbestimmbarer Weise, Dioxan erniedrigt die DK stärker als theoret. möglich ist, vermutlich auf Grund einer ausgeprägten Rk. mit  $H_2O$ . (J. Amer. chem. Soc. 68. 2036—41. 17/10. 1946. Princeton, N. J., Rockefeller Inst. for Med. Res.) LEHWALD. D 132

**Allen B. Scott** und **H. V. Tartar**, *Elektrolytische Eigenschaften von Lösungen paraffinkettiger quaternärer Ammoniumsalze*. Zur Klärung der bisher umstrittenen Frage, ob bei koll. Lsgg. die Bldg. von Micellen mit bes. elektrolyt. Verh. plötzlich bei einer jeweils best. krit. Konz. einsetzt (vgl. HARTLEY, C. 1940. I. 1178) oder von kleinsten Konz. an progressiv erfolgt (vgl. McBAIN, C. 1940. II. 872) messen Vff. die relative Leitfähigkeit von Butyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl- (I) u. Dodecyltrimethylammoniumbromid (II) bei  $25^\circ$ ,  $40^\circ$  u.  $65^\circ$  u. von Hexadecyltrimethylammoniumbromid u. Na-Äthylbenzol-p-sulfonat bei  $25^\circ$  in Konz.-Reihen von 0,0004—0,5 n. Lsgg., wobei z. T. eine bes. hierzu konstruierte App. großer Meßgenauigkeit verwendet wird (vgl. Orig.). Hierbei wurde festgestellt, daß nur bei den 4 höheren Verb. bei einer best. (krit.) temperaturabhängigen Konz. eine plötzliche Leitfähigkeitsänderung erfolgt, die auf Micellenbldg. schließen läßt. Unterhalb dieser Konz. bzw. bei niederen Verb. bei allen gemessenen Konz. liegen somit nur die einfachen Elektrolytionen vor. Ferner wurden auf Grund von Dichtemessungen die Micellenbldg. von Lsgg. von I u. II angegeben, sowie die erhaltenen Daten mit den Ergebnissen der bestehenden Theorien verglichen. (J. Amer. chem. Soc. 65. 692—98. April 1943. Seattle, Wash., Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. D 138

**Allen B. Scott**, **H. V. Tartar** und **E. C. Lingafelter**, *Elektrolytische Eigenschaften wäßriger Lösungen von Octyltrimethylammoniumoctansulfonat und Decyltrimethylammoniumdecansulfonat*. (Vgl. vorst. Ref.) Analoge Leitfähigkeitsmessungen der wss. Lsgg. obiger Verb. (wie in vorst. Ref. beschrieben) zeigten, daß auch hier krit. Konz. bestehen, bei denen Micellenbldg. eintreten. Es folgt ferner aus den Messungen, daß in den Micellen sowohl Anionen wie auch Kationen enthalten sind, letztere jedoch im geringen Überschuß u. daß die krit. Konz. kleiner sind als Salzlsgg., in denen nur eines der langkettigen Kationen bzw. Anionen vorhanden ist. (J. Amer. chem. Soc. 65. 698—701. April 1943.) LEHWALD. D 138

**C. W. Hoerr** und **A. W. Ralston**, *Untersuchungen über aliphatische hochmolekulare Amine und ihre Salze*. 11. Mitt. Überführungszahlen einiger primärer Aminhydrochloride in wäßriger Lösung und ihre Bedeutung bei der Interpretation der

*Micellentheorie.* (10. vgl. J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 328.) Zur Klärung des anomalen Verh. koll. Elektrolyten in wss. Lsgg. wurden nach üblichen Methoden die Überführungszahlen ( $t^+$  u.  $t^-$ ) von Alkylaminhydrochloriden mit 8, 10 (III), 12 (I), 14 (IV), 16 u. 18 (II) C-Atomen bei 60° u. von I bei 20, 30, 40 u. 60° ermittelt. Ferner wurden die Äquivalentleitfähigkeiten ( $\Lambda$ ) u. die Hydrolysegrade bei verschied. Konz. gemessen u. mit den aus den Ionisierungskonstanten berechneten  $pH$ -Werten verglichen. Aus den Verss. folgte: Der Salzgeh. der Lsgg. im mittleren Teil der Zelle ist vor u. während der Elektrolyse konstant. Auf Grund der Eigg. kann man 3 Konz.-Bereiche von Lsgg. unterscheiden. In dem ersten (niedrigste Konz.) nimmt  $\Lambda$  mit wachsender Konz. gemäß der ONSAGER-Gleichung ab,  $t^+$  wird kleiner (schwächer als nach ONSAGER),  $t^-$  größer (stärker als nach ONSAGER). Die Löslichkeit (L) nimmt nur langsam bei starker Temp.-Steigerung zu. Im 2. Bereich fällt  $\Lambda$  mit wachsender Konz. steil ab u. erreicht ein Minimum,  $t^+$  steigt auf ein Maximum,  $t^-$  fällt auf ein Minimum,  $l^+$  (kationide Leitfähigkeit) steigt zunächst scharf an u. fällt dann auf ein Minimum,  $l^-$  (anionide Leitfähigkeit) fällt. Kleine Temp.-Änderungen bewirken starken Anstieg der L. Im 3. Bereich fällt  $\Lambda$  im Falle von II u. III u. steigt bei den übrigen,  $t^+$  bleibt etwa konstant, fällt aber bei hohen Konz. ab,  $t^-$  verhält sich umgekehrt.  $l^+$  fällt bei den niederen Aminen, von IV ab nimmt sie zu,  $l^-$  nimmt in allen Fällen mit Ausnahme von II zu. Wiedermur bewirken geringe Temp.-Steigerungen eine starke Änderung der L. Die Viscosität nimmt stark zu, der  $pH$ -Wert mit wachsender Konz. von 7 auf 5,0—5,5 ab. Vorst. Verh. der Lsgg. kann erklärt werden, wenn angenommen wird, daß von einer gewissen krit. Grenzkonz. ab eine Micellenbildg. einsetzt, wobei sich 2 Arten von Micellen bilden: kleine ionogene (A) u. große neutrale Assoziationen (B), die miteinander im Gleichgewicht stehen. Im 1. Bereich verhalten sich die Partikeln wie n. Elektrolyte, im 2. Bereich tritt Micellenbildg. ein, der spätere Abfall von  $l^+$  wird als Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten von B gedeutet; im 3. Bereich ist das Verh. nicht einheitlich u. läßt sich nur schwierig erklären; wahrscheinlich erfolgt eine Änderung des Micellengleichgewichts geringfügig zugunsten von A. (J. Amer. chem. Soc. 65. 976—83. Mai 1943. Chicago, Ill., Armour and Co.) LEHWALD. D 138

Martin Kilpatrick und R. Dean Eanes, *Relative Säurestärken von Ameisen-, Essig- und Propionsäure in Alkoholen und Dioxan-Wasser-Gemischen.* Vff. messen die Säurestärke von Ameisen- (I), Essig- (II) u. Propionsäure (III) in W., Methyl-, Äthylalkohol, Äthylenglykol sowie in Dioxan-W.-Gemischen. Der Logarithmus der Säurestärke der I in bezug auf die der II u. der III ist in Dioxan-W.-Mischungen keine lineare Funktion der Reziprokwerte der Dielektrizitätskonstanten der Medien, während in den übrigen Lösungsm. eine lineare Beziehung eingehalten wird. Gleiche Beobachtungen waren früher bereits an substituierten Benzoesäuren gemacht worden. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2065—67. Sept. 1942. Philadelphia, Pa., Univ., Dep. of Chem. and Chem. Engng.) MARSEN. D 139

D. P. Stevenson, *Ionisierung und Dissoziation durch Elektronenstoß: Buten-(I).* Nach früher beschriebener Meth. (vgl. C. 1944. I. 537) wurden die Potentiale u. Abspaltung folgender Ionen mit dem Massenspektrographen aufgenommen:  $C_4H_8^+$ ,  $C_4H_7^+$ ,  $C_3H_5^+$ ,  $C_3H_4^+$ ,  $C_3H_3^+$ ,  $C_2H_5^+$ ,  $C_2H_3^+$  u.  $CH_3^+$ . Das vertikale Ionisierungspotential von Buten-(I) (I) wurde mit  $9,6 \pm 0,1$  eV gemessen u. liegt damit 0,8 eV höher als das von Isobutylen (II). Die Dissoziationswärme der  $C_2H_5-C_2H_3$ -Bindung ist  $3,3 \pm 0,2$  eV u. das Ionisierungspotential des Vinylradikals  $9,8 \pm 0,2$  eV. Das Massenspektr. von I wird kurz mit dem von II u. denen von Butanen verglichen. Eine Zusammenstellung der Dissoziationswärmen wird angegeben. Das  $C_3H_5^+$ -Ion ist im Spektr. von II doppelt so stark vertreten als in dem von I, während  $C_3H_5^+$  u.  $CH_3^+$ -Ionen 20—30% stärker im Spektr. von I vorliegen, was auf die größere Rk.-Fähigkeit der Bindungen von  $\alpha$ -C-Atomen zum ungesätt. C-Atom zurückgeführt wird.  $C_2H_5^+$  u.  $C_2H_3^+$  sind viel stärker im Spektr. von I nachweisbar. In dieser Beziehung unterscheiden sich die Spektren der Butene mehr voneinander als von den Spektren der Butane. (J. Amer. chem. Soc. 65. 209—12. Febr. 1943. Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labors.) LEHWALD. D 139

David Turnbull und Samuel H. Maron, *Die Ionisationskonstanten von Aci- und Nitroformen einiger Nitroparaffine.* Die Messung der Konz.-Ionisierungskonstanten für die Aciform von Nitroparaffinen  $K_N = [Ac^-] \cdot [H_3O^+] / [Nitroverb.]$  ergab für Nitromethan (I) für 0° (extrapoliert)  $2,33 \cdot 10^{-11}$ , für 18°  $4,66 \pm 0,09 \cdot 10^{-11}$ ; für Nitroäthan (II) bei 0° (extrapoliert)  $2,67 \cdot 10^{-9}$ , bei 25°  $3,5 \pm 0,06 \cdot 10^{-9}$ ; für Nitroisopropan (III) für 25°  $2,12 \pm 0,15 \cdot 10^{-8}$ ; für die Ionisationskonstanten der Aci-



form  $K_{\text{AcI}} = [\text{AcI}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HAcI}]$  für II bei  $18^\circ 3,77 \pm 0,01 \cdot 10^{-5}$ , für III bei  $25^\circ 7,73 \pm 0,06 \cdot 10^{-6}$ . Aus beiden K-Werten ergaben sich die tautomeren Gleichgewichtskonstanten  $K_T = K_N / K_{\text{AcI}} = [\text{HAcI}] / [\text{Nitroverb.}]$  für I bei  $25^\circ 1,1 \cdot 10^{-7}$  (berechnet aus den Ergebnissen von JUNELL, Dissertation, Upsala, Schweden, 1935), für II bei  $18^\circ 8,44 \cdot 10^{-5}$  u. für III bei  $25^\circ 2,75 \cdot 10^{-3}$  (weitere Ergebnisse bei anderen Temp. s. Original). Aus den Messungen wurde ferner in cal/Mol bei  $25^\circ$  die freie Ionisierungsenergie ( $\Delta F_i^0$ ), die Ionisierungswärme ( $\Delta H_i$ ) für die Nitroformen, die Änderung der freien Energie bei der Tautomerisation ( $\Delta F_T^0$ ) und die dabei auftretenden Wärmen ( $\Delta H_T$ ) berechnet:  $\Delta F_i^0$ : für I 13930, für II 11530, für III 10470, für AcI-II 6010, für AcI-III 6970;  $\Delta H_i$  für I 6220, für II 1710 u. für III 3400;  $\Delta F_T$  für I 9500, für II 5520 u. für III 3500;  $\Delta H_T$  für II 1280 u. für III 2800. Die Vers. erfolgten durch Messung der EMK einer Zelle, bestehend aus Glaselektrode/Nitroparaffin + Na-Aciverb./Kalomelektrode, für Messungen über  $p_{\text{H}}$  8,5 wurden BECKMAN No. 1190- u. unter  $p_{\text{H}}$  8,5 No. 1190-E-Elektroden verwendet. Die Standardisierung der Elektroden wurde mit 0,05 mol. Mono-K-phthalat bzw. mit Boratpuffer von  $p_{\text{H}}$  8,945 vorgenommen. Für  $K_N$ -Messungen wurde bei I eine Standardlg. (0,005—0,017 Mol) vorgelegt u. die EMK bei absatzweiser Titration mit eingestellter 0,1 n NaOH gemessen (das Gleichgewicht stellte sich jeweils nach wenigen Min. ein); bei II wurde eine Na-AcI-Lsg. vorgelegt u. Standard II zugeführt; die Messung der  $K_N$  von III erfolgte wie bei I, das Gleichgewicht stellte sich jedoch erst 12—24 Std. nach der jeweiligen NaOH-Zugabe ein. Die Messung von  $K_{\text{AcI}}$  erfolgte durch Vorlage der Na-Aciverbb., Zufügen von eingestellter HCl im Unterschub, zeitliche Beobachtung der Einstellung des Gleichgewichtes u. Extrapolation auf die ursprüngliche Lösung. Für III konnten nur dann reproduzierbare Werte erhalten werden, wenn die Lsg. in der Zelle angesetzt, also nicht mehr umgeschüttet wurde.  $K_N$ -Werte für I bei  $p_{\text{H}} > 10$  konnten infolge Zers. nicht ermittelt werden, desgl. konnten von I keine  $K_{\text{AcI}}$  ermittelt werden, da die Isomerisierung zu schnell verlief, um zeitlich verfolgt werden zu können. Ein Vgl. der Dissoziationskonstanten zeigt, daß der Ersatz eines H-Atoms durch eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe eine Erhöhung um den Faktor 57, bei weiterer Substitution um weitere 6 bewirkte, was im Gegensatz zur prototrop. Isomerisation steht, die mit wachsender  $\text{CH}_3$ -Substitution abnimmt (vgl. MARON und LA MER, C. 1939. I. 3342), wie auch im Gegensatz zu einem durch die  $\text{CH}_3$ -Gruppe ausgeübten J-Effekt, der das Proton am  $\alpha$ -C-Atom stärker binden sollte. Demgegenüber wird  $K_{\text{AcI}}$  bei Einführung von  $\text{CH}_3$ -Gruppen erniedrigt, während aus den  $K_T$ -Werten folgt, daß die Stabilität der Aciformen durch  $\text{CH}_3$ -Substitution wie auch durch Temperatursteigerung erhöht wird. Die Diskrepanz der  $\text{CH}_3$ -Substitution erklären Vff. mit der Ausbildung mehrerer Aciformen im Gleichgewicht ( $\text{R}_2 = \text{CH}-\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{R}_2 = \text{C}^--\text{NO}_2 (\text{A}) + \text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow \text{R}_2 = \text{C}=\text{NH}_2^- (\text{B}) + \text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow \text{R}_2 = \text{C}=\text{NO}_2\text{H}$ ), wodurch  $K_N$  u.  $K_{\text{AcI}}$  nicht die direkten Ionisationskonstanten sind, sondern zu diesen durch den Faktor  $K = [\text{B}] : [\text{A}]$  mit  $K_N' = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}] / [\text{Nitroverb.}]$  u.  $K_{\text{AcI}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{B}] / [\text{HAcI}]$  verbunden sind, der im allg. groß ist (da B die stabilere Form ist u. damit  $K_{\text{AcI}}$  bei Substitution herabdrückt. Im Falle von  $K_N$  sind 2 J-Effekte zu berücksichtigen: einmal der durch die Methylsubstitution verursachte J-Effekt, der eine Herabsetzung von  $K_N'$  bewirkt, andererseits nimmt aber mit der Substitution die Elektronenaffinität des  $\alpha$ -C-Atoms ab, wodurch das Gleichgewicht nach B verschoben, K vergrößert, die Verminderung von  $K_N$  überkompensiert u. damit  $K_N$  erhöht wird. (J. Amer. chem. Soc. 65. 212—18. Febr. 1943. Cleveland, Ohio, Case School of Appl. Sci., Dep. of Chem. and Chem. Engng., Phys.-Chem. Labor.) LEHWALD. D 139

**G. W. Wheland und John Farr, Säurestärken aliphatischer Nitroverbindungen.** Die Dissoziationskonstanten der einfachsten aliph. Nitroverb. nehmen in der Reihenfolge Nitromethan (10,24; alle bei  $25^\circ$ ) > 1-Nitropropan (8,98) > Nitroäthan (8,60) > 2-Nitropropan (7,7—7,8) ab (Fehlerbreite  $\pm 0,04$ ). Der von TURNBULL u. MARON (vgl. vorst. Ref.) entwickelten Erklärung für diese anomale Gesetzmäßigkeit stimmen Vff. nicht zu u. entwickeln eine eigene Theorie (vgl. Original). (J. Amer. chem. Soc. 65. 1433. Juli 1943. Chicago, Ill., Univ. Dep. of Chem.) LEHWALD. D 139

**James D. McCullough, Die spektralphotometrische Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Diphenylselenidbromid und Diphenylselenidjodid.** Mit einem photoelektr. Quarz-Spektralphotometer nach BECKMAN wurden in  $\text{CCl}_4$  gelöstes Diphenylselenidbromid (I) u. -dijodid (II) untersucht. Es zeigte sich, daß die Lsgg. in Diphenylselen u. freie Halogene dissoziierten. Die Dissoziationskonstanten wurden bei  $26^\circ$  im Falle (I) zu  $5,02 \cdot 10^{-4}$  u. für (II) zu  $3,6 \cdot 10^{-2}$  bestimmt. Die mol. Extinktionskoeffizienten für Diphenylselen u. seine Derivv. (I) u. (II) werden für

Wellenlängen zwischen 320 u. 420 m $\mu$  angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2672—76. Nov. 1942. Los Angeles.) H. JACOB. D 139

**Andrew Patterson und W. A. Felsing**, *Das molale Elektrodenpotential der Silber-Silberchloridelektrode in Äthanol-Wasser-Gemischen*. Die Ergebnisse der EMK-Messung der Zelle H<sub>2</sub> (1 at), HCl (m) in 10- u. 20% ig. alkoh. wss. Lsg./AgCl (f) + Ag (f), sowie die Dampfdrucke u. Dichten der Lsgg. zwischen 0 u. 40° werden wiedergegeben. Die molalen Elektrodenpotentiale der Ag/AgCl-Elektrode werden hieraus berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1478—80. Juni 1942. Austin, Texas, Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. D 140

**Edward J. King**, *Der Einfluß von Natriumchlorid auf die erste Ionisierung von Glycerin*. Nach der von OWEN u. KING (C. 1946. II. 1975) für H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> entwickelten Meth. wird der Einfl. von 0,1—3,0 n NaCl auf die 1. Ionisierung von Glycerin bei Temp. von 5—55° ermittelt. Als Versuchsanordnung wurde die Zelle H<sub>2</sub>(+)/NH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub>COO(-), ClH·NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH, NaCl/AgCl-Ag verwendet. Aus den ermittelten EMK-Werten wurde zunächst die scheinbare Ionisierungskonstante K<sub>1</sub>\* u. hieraus durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung die Ionisierungskonstante pK<sub>1</sub>\* berechnet. Aus den Temp.-Koeffizienten wurden für die 1. Ionisierung die Änderungen der freien Energie, Wärmehalt, Wärmekapazität u. Entropie berechnet u. ihre Variation von der NaCl-Konz. graph. wiedergegeben. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2178—82. Dez. 1945. New Haven, Conn., Yale Univ., Sterling Chem. Labor.) LEHWALD. D 140

**David I. Hitchcock und Rozanne Peters**, *Die Messung und Berechnung der Wasserstoffionenkonzentrationen in salzhaltigen Acetat- und Phosphatpufferlösungen*. Vff. messen die EMK der Konz.-Kette Glaselektrode/Pufferlsg. + NaCl, AgCl/Ag bei 25 u. 38° u. bilden die Differenz E zur EMK der Vergleichskette Glaselektrode/HCl (0,01<sup>n</sup>) + NaCl (0,15<sup>n</sup>), AgCl/Ag. Die Pufferlsgg. bestehen aus Na-Acetat (0,0250 n. = C<sub>1</sub>) u. HCl (0,0025 — 0,0225 n. = C<sub>2</sub>) oder aus Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0,0250 mol. = C<sub>1</sub>) u. HCl (0,00251 — 0,02259 n. = C<sub>2</sub>), die NaCl-Konz. wird so bemessen, daß die gesamte Ionenstärke 0,16n beträgt u. gleich der der Lsg. der Vergleichskette ist. Aus E = k log (0,0016/C<sub>H</sub> · C<sub>Cl</sub>) wird die H-Ionenkonz. C<sub>H</sub> berechnet. Es sollte eine Reihe von Puffern gesucht werden, deren Ionenstärke der physiolog. Fl. vergleichbar ist, deren H-Ionen konz. ohne Einführung des Aktivitätskoeff. berechnet werden kann. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1753—55. Sept. 1946. New Haven, Conn., Yale Univ., School of Medicine, Labor. of Physiol.) LACMANN. D 140

**Ward V. Evans und Ralph Pearson**, *Die ionische Natur von Grignard-Reagenzien*. Zur weiteren Bestätigung der früher (vgl. C. 1942. I. 2517) aufgestellten Gleichungen für die Elektrolyse von GRIGNARD-Verbb., RMgX, wird die elektr. Überführung bei C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr (I), n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr (II) u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr (III) gemessen. I erwies sich für die Verss. als ungeeignet, da es ein sehr bewegliches Anion bildet. Aus den n. verlaufenden Verss. mit II war erkennbar, daß alle Verluste im Kathodenraum auftreten. Die relative Zunahme von R u. X im Anodenraum verlief nicht konstant, sondern hing vom Verhältnis R : X, d. h. von der Konz. von MgX<sub>2</sub> ab. Ist diese schwach, wird MgR<sub>2</sub> oder RMgX zur Anode (Anode gewinnt R), ist sie stark, wird MgX<sub>2</sub> zur Anode transportiert (Anode gewinnt X). Es entsteht also immer MgX<sub>2</sub>, da der Verlust an R stets größer ist als an X. Die Zunahme von MgX<sub>2</sub> beruht einmal auf der elektrolyt. Wrkg., zum anderen auf dem Verlust von MgR<sub>2</sub> im Kathodenraum. — III verhielt sich anomal; es wandert ausschließlich in den Anodenraum. Wahrscheinlich liegt hier ein elektrophoret. Effekt vor, da im Gegensatz zu den aliphat. GRIGNARD-Verbb., die echte Lsgg. bilden, arom. auf Grund der größeren Koordinationsfähigkeit des Benzolringes z. T. als Kolloide in Lsg. vorliegen (TYNDALL-Effekt). Die Leitfähigkeits-Konz.-Kurve von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ in Ae. steigt zunächst steil an u. durchläuft bei einer 1,5 mol. Konz. ein Maximum; der anschließende Abfall wird durch zunehmende Viskosität u. Änderungen der Lsg. erklärt. Aus den Leitfähigkeitsmessungen von MgBr<sub>2</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mg, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn u. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg u. anschließenden Berechnungen nach PAULING wurden für ½ mol. Lsgg. in Ae. bei 20° folgende ionogene metallorgan. Bindungsanteile erhalten: Mg-Br 47%, Mg-C 34%, Zn-C 24% u. Hg-C 10%. Die von vielen Autoren durchgeführten Unterss. über die Gleichgewichtsverhältnisse bei der Rk. 2 RMgX  $\leftrightarrow$  R<sub>2</sub>Mg + MgX<sub>2</sub> ergaben keine echten Werte. Rückschlüsse können aber aus der Rk. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr u. ZnCl<sub>2</sub> in Ae. gezogen werden, da die Rk. augenblicklich verläuft. 95% der Äthylradikale werden als (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn, 5% als (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mg gebunden. Da die Ionenkonz. für solch einen schnellen Austausch offensichtlich zu klein ist, wird ein Ionenaustausch innerhalb von Assoziationsverbb. angenommen. Aus den gewonnenen Daten wird



ein Mechanismus für die Ionisierung der GRIGNARD-Verbb. u. für ihre Elektrolyse entwickelt. Danach können sowohl X als auch R Ionen bilden. Die Kationen bilden Ätherate u. sind dann schwer beweglich, die Anionen assoziieren sich mit  $\text{RMgX}$ ,  $\text{MgX}_2$  u.  $\text{R}_2\text{Mg}$  u. sind sehr beweglich. (Einzelheiten vgl. Orig.) (J. Amer. chem. Soc. 64. 2365—71. Dez. 1942. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labors.)

LEHWALD. D 141

**Raymond Davis, Herbert S. Bridge und W. J. Svirbely, Molare Polarisationen in extrem verdünnten Lösungen.** 2. Mitt. (1. vgl. C. 1935. II. 33.) Zur Unters. des bisweilen festgestellten anomalen Verh. der Polarisation in hochverd. Lsgg. wurden aus den berechneten  $\text{MR}_D$ -Werten, den bestimmten  $n_D$ -Werten u. den in einer hierfür konstruierten App. gemessenen Werten der Dielektrizitätskonstanten ( $\epsilon$ ) nach der üblichen Gleichung die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Molpolarisation (P) u. Dipolmomente ( $\mu \cdot 10^{18}$ ) berechnet. Vgl. der so erhaltenen P-Werte mit den aus der HOECKER-Meth. (C. 1936. II. 2097) gewonnenen zeigte gute Übereinstimmung. Für Nitrobenzol (I) u. *m*-Nitroanilin (II) wie auch Äthylbenzoat (III) u. Chlorbenzol (IV) wurden in großen Verdünnungen anomale Werte für P erhalten, die jedoch nicht auf physikal. Eig., vielmehr auf experimentelle Fehler bei der Ermittlung von  $\epsilon$  zurückgeführt werden. — Nachst. Verbb. wurden untersucht: I: ( $\text{MR}_D$ ) 32,7; (P) 353; ( $\mu \cdot 10^{18}$ ) 396 in Bzl.; 32,7; 361; 3,99 in Dioxan. — II: 29,4; 539; 5,00 (in Bzl.); 29,4; 586; 5,22 in Dioxan. — Benzamid: 33,05; 325; 3,77 in Dioxan. — III: 45,54; 120; 1,88 (in Bzl.). — IV: 31,2; 80,4; 1,53 (in Bzl.). — *dl*-Pinen: 43,95; 49; 0,36 (in Bzl.). — 3,6-Dichlor-2,5-dimethoxybenzochinon: 49,05; 141; 2,09 (in Bzl.). — 2,3-Dichlor-5,6-dimethoxybenzochinon: 49,05; 234; 2,99 (in Bzl.). (J. Amer. chem. Soc. 65. 857—62. Mai 1943. Coll. Park, Md., Univ., Chem. Dep.)

LEHWALD. D 142

**J. M. Lupton und C. C. Lynch, Polarographische Untersuchung von Carbonylverbindungen.** Bei der polarograph. Unters. von Aldehyden u. Ketonen in einer sauren Hydrazinsulfatlsg. werden 2 Halbwellenpotentiale festgestellt, u. zwar bei den Ketonen bei  $-1,1$  u.  $-1,3$  bis  $1,4$  V, bei den Aldehyden bei  $-0,9$  u.  $-1,3$  bis  $1,4$  V. Sie sind in gewissen Grenzen konzentrationsabhängig. Die Unters. wurden mit Aceton (I), Isobutyraldehyd (II), Methylisobutyl- (III) u. Methylisomethylketon (IV) durchgeführt. I u. II zeigen in Phenylhydrazinlsg. ähnliche Halbwellenpotentiale wie in  $\text{N}_2\text{H}_4$ . In  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{HCl}$  findet bei II u. III keine Red. statt. Der bei der Rk. ablaufende chem. Mechanismus ist noch unklar. Die quantitative Unters. erfolgte in einer Lsg. von 0,1 mol. Hydrazinsulfat, 0,05 mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 0,001 mol. HCl über den Konzentrationsbereich von 0,0001 bis 0,01 mol. Carbonylverbindung. Die Konz.-Abhängigkeit der ermittelten Diffusionsströme ( $i_D$ ) kann durch die Gleichung  $R = A \cdot C + B \cdot C^2$  ausgedrückt werden, wobei R der Quotient aus  $i_D$  (Keton) u.  $i_D$  ( $\text{Cl}^-$  bei 0,001 mol. Konz.) ist, A u. B charakterist. Konstanten: I: A = 5,59, B =  $-15100$ ; II: A = 944, B =  $-36300$ ; III: A = 403, B =  $-12900$ ; IV: A = 416, B =  $-12900$ . Die Fehlergrenze variiert zwischen 2 u. 5%. (J. Amer. chem. Soc. 66. 697. Mai 1944. Newark, Delaware, Univ., Dep. of Chem. and Wilmington, Delaware, Du Pont de Nemours, Ammonia Dep.)

LEHWALD. D 142

**Pierre van Rysselberghe und J. M. McGee, Polarographische Reduktionspotentiale von quaternären Ammoniumionen.** Das allg. Potential von  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  gegenüber der gesätt. Hg-Elektrode wurde zu  $-2,93$  V gemessen, ferner die Halbwellen-Reduktionspotentiale nächst. quaternärer Ammoniumionen [die verwendeten negativen Ionen in ( )]:  $\text{NH}_4(\text{Cl}) - 2,21$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}(\text{Cl}) - 2,23$ ;  $(\text{OHC}_2\text{H}_4)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot (\text{Br}) - 2,38$ ;  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{J}) - 2,52$ ;  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}(\text{J}) - 2,57$ ;  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{Cl}) - 2,64$ ;  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{Br}) - 2,67$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{Br}) - 2,71$  u.  $\text{OHC}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{Cl}) - 2,72$ . Bei den unymm. Ionen scheint das Reduktionspotential der am leichtesten reduzierbaren Gruppe durch die Natur der anderen beeinflusst zu werden. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1039—40. 7/6. 1945. Eugene, Oregon, Univ., Dep. of Chem.)

LEHWALD. D 142

**Walter V. Stearns und Emmanuel J. George, Thermodynamische Eigenschaften von Propan.** Alle verfügbaren thermodynam. Daten aus der Literatur werden zusammengetragen u. für den Bereich von  $-80$  bis  $200^\circ \text{F}$  neu aufgestellt u. teilweise umgerechnet. Der Dampfdruck wird angegeben:  $\log p = A/T + B \log T + C$ , A =  $-1018,502$ ; B =  $-0,16646$  u. C = 6,67979. Sättigungsdruck, Temp. u. Voll. sowie Enthalpien u. Entropien werden tabellar. angeführt u. die Werte der verschied. Autoren aufeinander abgestimmt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 602—07. Mai 1943. Marcus Hook, Sun Oil Co., Pa.)

W. KAUFMANN. D 146

L. E. Copeland und William D. Harkins, *Die Druck-Fläche-Temperatur- und Energie-Beziehungen monomolekularer Schichten von Octadecannitril*. Zwischen 3,7 u. 30,3° werden die Druck-Fläche-Isothermen monomol. Schichten von Octadecannitril (I) bestimmt. Die Flächen pro Mol. sind wesentlich größer als die von Octadecanol (II) u. Stearinsäure (III) [Mindestfläche 25,8 Å<sup>2</sup> (15,1°) gegen 20,53 bzw. 20,2 Å<sup>2</sup> (25°)]. Vff. weisen darauf hin, daß die kleineren Flächen von II u. III durch H-Brücken bedingt sein können. Sie halten es nicht für möglich, daß die CN-Gruppe eine größere Fläche einnimmt als die OH- bzw. COOH-Gruppe, da der C-N-Abstand nur 1,15 Å beträgt. Der Verlauf der Fläche-Druck-Kurven bei kleinem Druck zeigt, daß I nicht in gasförmigem Zustand vorliegt. Die Energiewerte von I liegen nicht so hoch wie die von II; die Kompressibilität ist kleiner als die von III. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1600—03. Juli 1942. Chicago, Ill., Univ., George Herbert Jones Chem. Labor.) LACMANN. D 148

Wm. F. Seyer, Ralph F. Patterson und John L. Keays, *Die Dichten und Umwandlungspunkte der normalen Paraffinkohlenwasserstoffe*. (Vgl. auch J. Amer. chem. Soc. 61. [1939.] 1114.) Die  $n_D$ - u. FF.-Werte geradkettiger KW-stoffe von C<sub>(16)</sub> bis C<sub>(34)</sub>, die nach KRAFT oder nach PETERSONS elektrolyt. Meth. dargestellt wurden, wurden in einem bes. konstruierten Dilatometer (vgl. l. c.) gemessen. Da die FF. abhängig von der Art des Erhitzens waren, wurden die leicht reproduzierbaren Erstarrungspunkte zu den Messungen herangezogen. Für die von MOULLIN C. 1939. I. 4460 ermittelte Abhängigkeit der FF. von der Zahl der C-Atome (N) der KW-stoffe,  $\log(N - 2) = a + bt$ , wurden die Konstanten  $a$  u.  $b$  berechnet: C<sub>(6)</sub> → C<sub>(16)</sub> (geradkettig) ( $a$ ) = 1,051 u. ( $b$ ) = 0,00481; C<sub>(7)</sub> → C<sub>(15)</sub> (ungeradkettig) 1,067 u. 0,00410; C<sub>(16)</sub> → C<sub>(34)</sub> 1,02 u. 0,0065; u. C<sub>(33)</sub> → C<sub>(70)</sub> 0,08 u. 0,0006. Die FF. von C<sub>(6)</sub> → C<sub>(34)</sub>, ferner C<sub>(50)</sub>, C<sub>(54)</sub>, C<sub>(60)</sub>, C<sub>(64)</sub> u. C<sub>(70)</sub> wurden nach dieser Gleichung berechnet u. mit den gefundenen Werten aus der Literatur verglichen. Folgende Eigenwerte wurden gemessen [in der Reihenfolge: Erstarrungspunkt, ( $n_D$  bei diesem Punkt), Umwandlungspunkt u.  $n_D$  bei diesem Punkt]: C<sub>(16)</sub>: 18,3° (0,774), kein Umwandlungspunkt. C<sub>(18)</sub>: 28,1° (0,774), 26,8° (0,839). C<sub>(20)</sub>: 36,2° (0,774), 32° (0,867). C<sub>(22)</sub>: 44,1° (0,779), 40° (0,869). C<sub>(24)</sub>: 50,7° (0,801), 47,9° (0,867). C<sub>(26)</sub>: 55,8° (0,779), 48,8° (0,872). C<sub>(28)</sub>: 61,2° (0,779), 54° (0,878). C<sub>(29)</sub>: 63,2° (0,780), 57,1° (0,796). C<sub>(30)</sub>: 65,4° (0,782), 60° (0,880). C<sub>(32)</sub>: 69,5° (0,784), 63,5° (0,878). C<sub>(34)</sub>: 72,9° (0,785), 68,4° (0,883). Eine graph. Darst. über die Abhängigkeit der  $n_D$ -Werte von der Temp. wird wiedergegeben, aus der für das fl. Zustandsgebiet die Gesetzmäßigkeit  $d_t = 0,7615 + 0,00205n - 0,0006368t$  ( $d_t$  = Dichte bei  $t$ ;  $n$  = Anzahl der C-Atome u.  $t$  = Temp.) folgt. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Moll. im fl. Zustand parallel nebeneinanderliegen (Cybotaxis) u. die Bewegung in der Fl. durch Übereinanderrollen der Moll. im rechten Winkel zu ihrer Längsachse erfolgt (hierauf beruht ihre Eignung als Schmiermittel). Verss. an Hexadecan zeigen, daß diese Ordnung bis etwa 100° erhalten bleibt. Beim Erstarren nimmt die Dichte von C<sub>(16)</sub> → C<sub>(34)</sub> leicht zu, u. bei den einzelnen Verbb. tritt eine starke Erhöhung der Dichte innerhalb weniger Grade ein. Die Ähnlichkeit der Kurvenscharen im Gebiet des festen Zustandes läßt bei den geradkettigen KW-stoffen auf eine ähnliche Kristallstruktur schließen. Die Ausdehnung u. Kontraktion erfolgt dann ebenfalls im rechten Winkel zur Längsachse. Der KW-stoff C<sub>(24)</sub> scheint eine Grenzrolle einzunehmen, da alle niedrigeren einen Umwandlungspunkt nur beim Abkühlen, alle höheren aber sowohl beim Abkühlen wie beim Erhitzen zeigen. Die Kurven der ersteren nehmen beim Erhitzen einen anderen Verlauf als beim Abkühlen. Aus der Verschiebung der Umwandlungspunkte mit zunehmender C-Atomzahl schließen Vff., daß ab C<sub>(45)</sub> diese mit den FF. zusammenfallen. (J. Amer. chem. Soc. 66. 179—82. Febr. 1944. Vancouver, Canada, Univ. of British Columbia, Dep. of Chem.) LEHWALD. D 148

C. A. Jones, E. M. Schoenborn und A. P. Colburn, *Destilliervorrichtung zur Bestimmung des Gleichgewichts mischbarer Flüssigkeiten. Daten für Äthylenchlorid-Toluol und Äthanol-Wasser*. Eine neue App. zur Best. des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichtes mischbarer Fl. besteht aus Destillierblase mit Heizvorr., Kühler, Kondensationsgefäß u. einem Schnellerhitzer (elektr. beheiztes Rückflußrohr), durch den der Rücklauf aus dem Kondensationsgefäß in die Destillierblase hineinverdampft wird u. damit das Gleichgewicht der Fl. in letzterer aufrechterhalten wird. Die Daten für die Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte für die Systeme Äthylenchlorid-Toluol (I) u. Äthanol/Wasser (II) bei 760 mm für 50 u. 60° werden angeführt. Die Ergebnisse von I stimmen mit den aus dem RAOULTSchen Gesetz berechneten Werten gut überein. Für II sind die aus den VAN LAARSchen Gleichungen berechneten



Isothermen nur Näherungswerte. Die Aktivitätskoeffizienten u. die VAN LAAR-Konstanten bei 50 u. 60° sind in geringem Maße temperaturabhängig. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 666—72. Juni 1943. Newark, Del., Univ.) LEHWALD. D 150

**L. B. Bragg und A. R. Richards**, *Binäre Gemische zum Testen von Rektifikationskolonnen bei normalen und reduzierten Drucken*. Die relative Verdampfungsfähigkeit ( $\alpha$ ) des bin. Gemisches *Bzl.-Äthylendichlorid* wird bei 760, 400, 200 u. 100 mm Hg u. *o-Dichlorbenzol-Diäthylbenzol* bei 50 u. 10 mm Hg ermittelt, indem die Zus. von Dampf u. Fl. bei der Rektifikation in einer Testkolonne aus den  $n_D$ -Werten ermittelt u. hieraus  $\alpha$  nach  $(y/1-y) \cdot (1-x/x)$  ( $y$  u.  $x$  sind die Molfraktionen der leichter flüchtigen Komponente im Dampf bzw. Fl.) berechnet wird. Mit diesen Werten werden nach BEATTY u. CLINGAERT (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 26. [1934.] 504) Kurven für die theoret. Bodenzahl aufgestellt u. diese graph. dergestalt umgewandelt, daß beim Testen irgendeiner Kolonne aus den Unterschieden der  $n_D$ -Werte im Destillat u. in der Destillierblase die theoret. Bodenzahl der Kolonne bei obigen Drucken abgelesen werden kann. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1088—91. Sept. 1942. Carteret, N. J., Wheeler Corp. and Trinidad, B. W. I., Leasehold Lim.) LEHWALD. D 150

**H. H. Reamer, R. H. Olds, B. H. Sage und W. N. Lacey**, *Phasengleichgewichte in Kohlenwasserstoffsystemen*. 38. Mitt. *Die Zusammensetzung des Taupunktsgases im System Äthan-Wasser*. (Vgl. C. 1946. II. 1694.) Der Einfl. von Druck u. Temp. auf die Zus. des Taupunktsgases im System Äthan-W. wurde im Gebiet bis ca. 700 at u. ca. 40—240° experimentell untersucht, indem bei koexistierenden Phasen aus der Gasphase unter isobaren u. isothermen Verhältnissen eine Probe gezogen wurde. Die Ergebnisse werden mit Daten der Systeme *Methan-W. u. N<sub>2</sub>-W.* verglichen u. thermodynam. ausgewertet. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 790—93. Juli 1943. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) GERHARD GÜNTHER. D 150

**H. H. Reamer, R. H. Olds, B. H. Sage und W. N. Lacey**, *Phasengleichgewichte in Kohlenwasserstoffsystemen*. *Zusammensetzung der coexistierenden Phasen im System n-Butan/Wasser im Gebiet der Dreiphasenregion*. Vff. best. in bereits beschriebener Technik die Zus. der leichteren fl. Phase u. der Gasphase im System Butan/Wasser im gesamten Gebiet der 3 coexistierenden Phasen oberhalb 38°. An der Mischung mit 59,5 Mol-% W. wurden Unterss. über das Kompressibilitätsverh. durchgeführt. Sie ergaben als Werte für die krit. Temp. u. den krit. Druck 305,6° F u. 44,82 at. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 381—83. April 1944. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) GERHARD GÜNTHER. D 150

**J. H. Ottenweller, Clark Holloway jr. und Whitney Weinrich**, *Flüssig-Dampf-Gleichgewichtszusammensetzungen im System Chlorwasserstoff-n-Butan*. Da HCl industriell als Beschleuniger für die AlCl<sub>3</sub>-Isomerisierung von n-Butan zu *Isobuten* eine immer größere Bedeutung gewinnt, werden zur Ermöglichung einer sparsamen Führung der bei dem Verf. erforderlichen Absorptions- u. Rektifikationsprozesse die Flüssig-Dampf-Gleichgewichtsdaten für das Gemisch HCl-n-Butan bei 70, 120 u. 180° F bei Drucken von 50—550 lbs./sq. in. u. Gemischen mit bis zu 56 Mol-% HCl in der fl. Phase gemessen. Die Verss. erfolgten in einer 4-Literstahlflasche durch Ermittlung des Druckes, bei dem bei den jeweiligen Gemischen Blasenbildg. bzw. Taubldg. eintritt. Die graph. zusammengestellten Ergebnisse lassen eine befriedigende Übereinstimmung mit dem *RAOULTSchen* Gesetz erkennen. Aus der bis zu den krit. Daten extrapolierten 180°-Kurve ist für den Konz.-Bereich von 55—60 Mol-% HCl u. dem Druckbereich von 420—850 lbs./sq. in. ein wahrscheinlich nur schwer experimentell realisierbares Gebiet „rückläufiger Verdampfung“ (vgl. KATZ u. KURATA, C. 1941. I. 2914) ersichtlich. Aus den graph. Darstellungen werden die isothermen Gleichgewichtskonstanten des Syst. über den ganzen Druckbereich abgeleitet u. über das Vers.-Gebiet hinaus extrapoliert. Mit abnehmendem Druck gehen diese gegen  $\infty$  u. zwar die für 180° schneller als die für 120 bzw. 70°. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 207—09. Febr. 1943. Pittsburgh, Pa., Gulf Res. & Developm. Co.) LEHWALD. D 150

**A. P. Colburn, E. M. Schoenborn und David Shilling**, *Über eine Apparatur zur Messung der Verdampfungsgleichgewichte teilweise mischbarer Systeme*. Daten für *Isobutanol/Wasser*. Die zur Best. von Verdampfungsgleichgewichten üblichen App. mit Produktrückführung sind für teilweise mischbare Systeme ungeeignet wegen der bei diesen meist auftretenden Phasentrennung des Destillats. Es wird eine neue App. beschrieben, bei der die Dämpfe der Komponenten gesondert erzeugt und in einer Tauchflasche kondensiert werden. Die Prüfung der App. erfolgte am Syst. *Toluol-Dichloräthan*, das dem *RAOULTSchen* Gesetz folgt. Es werden Meß-

ergebnisse am Syst. Isobutanol-W. mitgeteilt, aus denen die Aktivitätskoeffizienten dieses Syst. berechnet werden. Ein Vers., eine Korrelation der gefundenen Werte mittels der Gleichung von VAN LAAR vorzunehmen, führte nicht zu befriedigenden Werten. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 1250—54. Dez. 1943.)

BLAUHUT. D 150

R. H. Blom, G. C. Mustakas, Aaron Efron und D. L. Reed, *Flüssig-Dampf-Phasengleichgewichte in Gemischen von 2,3-Butenglykol und Wasser*. Die Phasengleichgewichte dieser Gemische wurden bei verschied. Drücken, wie sie bei der Gewinnung von Glykol aus Gärslgg. angewendet werden, bestimmt. Der verwendete Gleichgewichtskolben wird eingehend beschrieben. Die erhaltenen Resultate wurden im logarithm. X-Y-Diagramm eingetragen. Die Dampfkonz. an Glykol geht aus einem entsprechenden Diagramm hervor. Abb. u. Tabelle. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 870—72. Sept. 1945. Peoria, Ill., US-Dep. of Agric., Northern Regional Res. Labor.)

NOWOTNY. D 150

Harry H. Sisler, Calvin A. Vander Werf und Stephens Stephanou, *Amphiprotische Substanzen*. 2. Mitt. *Das System Formamid-Ammoniak*. (1. vgl. C. 1945. II. 624.) Aus dem Misch-F.-Diagramm des Syst. Formamid-NH<sub>3</sub> über den gesamten Konzentrationsbereich folgt, daß bei einer 1:1-Zus. bei -75° eine *Additionsverb.* HCONH<sub>2</sub>·NH<sub>3</sub> (*Ammoniumaquoammonioformiat*) u. bei -91 bis -92° wahrscheinlich auch eine 1:2-*Additionsverb.* HCONH<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub> gebildet wird. Ein eutekt. Punkt besteht mit 79 Mol. % NH<sub>3</sub> bei -96°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2538—39. Dez. 1946. Columbus, O., Univ. of Kansas, Bailey Chem. Labor.)

LEHWALD. D 150

George Scatchard, Scott E. Wood und John M. Mochel, *Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht*. 6. Mitt. *Benzol-Methanolgemische*. (5. vgl. C. 1941. II. 2794.) Der Druck u. die Zus. von im Dampf-Fl.-Gleichgewicht befindlichen Gemischen von Bzl./CH<sub>3</sub>OH wurden zwischen 25 u. 45° gemessen. D.<sub>25</sub> für CH<sub>3</sub>OH wurde erneut genau ermittelt u. beträgt 0,78654. Der Dampfdruck von reinem CH<sub>3</sub>OH gehorcht der Gleichung  $\log p = 7,98963 - 1499,361/T - 76,225/T^2$ . Die Änderungen der freien Energie, Enthalpie u. Entropie wurden berechnet. Erstere ist im gesamten Konzentrationsbereich positiv u. fast symmetrisch. Die Enthalpieänderung ist ebenfalls im gesamten Bereich positiv, aber unsymmetrisch (Max. bei 0,3 Mol-Anteil CH<sub>3</sub>OH). Die Änderung der Entropie ist für den ganzen Konzentrationsbereich bis 0,3 Mol-Anteil CH<sub>3</sub>OH positiv u. wird dann negativ. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1957—60. 17/10. 1946. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Dep. of Chem.)

LEHWALD. D 150

George Scatchard, Scott E. Wood und John M. Mochel, *Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht*. 7. Mitt. *Tetrachlorkohlenstoff-Methanolgemische*. (6. vgl. vorst. Ref.) Druck u. Zus. von CCl<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>OH-Gemischen im Dampf-Fl.-Gleichgewicht wurden zwischen 25 u. 55° gemessen u. hieraus die Änderungen der freien Energie, Enthalpie u. Entropie berechnet. Die Änderung der freien Energie ist über den ganzen Konzentrationsbereich positiv u. symm., die der Enthalpie ebenfalls, wird aber bei sehr hoher CH<sub>3</sub>OH-Konz. negativ. Die Entropieänderung ist über den ganzen Bereich negativ u. ziemlich unsymmetrisch. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1960—63. 17/10. 1946.)

LEHWALD. D 150

Charles E. Dryden, *Ternäre Flüssigkeits- und binäre Dampf-Flüssigkeitssysteme. Eine Methode zur Interpolation von Konjugationslinien für Phasengleichgewichtsbeziehungen*. Es wird eine graph. Meth. angegeben, die es gestattet, die Gleichgewichtszus. konjugierter tern. Fl.-Gemische zu ermitteln. Hierbei braucht die übliche graph. Darst. von tern. Systemen in Dreieckskoordinaten nur in geringem Umfange herangezogen zu werden. Als wichtige Anwendung ergibt sich die Berechnung der theoret. Extraktionsstufen in Verb. mit dem von MALONEY u. SCHUBERT (C. 1942. I. 906) angegebenen Verfahren. Die Ermittlung des Dampfdruckgleichgewichtes bin. Gemische kann in analoger Weise erfolgen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 492—94. April 1943. Princeton, N. J., Univ.)

KLAFFKE. D 150

Maurice Lecat, *Negative azeotrope Gemische und andere*. Vf. gibt eine Reihe binär. Gemische an, bei denen der Kp. des azeotropen Gemisches höher liegt als der höchste Kp. der Komponenten, was eine negative Abweichung  $\delta$  bedeutet. Es bedeutet im folgenden: Verb. A; Verb. B; azeotroper Kp.;  $\delta$ ; Konz. der Verb. A in %. Ameisensäure (I); Dioxan (II); 113,35°; -13,0; 43. Essigsäure (III); II; 119,5°; -1,4; 77. Propionsäure; Methylglykolacetat (IV); 146,85°; -2,25; 36. Buttersäure; Äthylglykolacetat (V); 164,3°; -0,3; 82. Chloressigsäure, Äthyl-



oxalat, 190,25°; —0,9; 70. Methylglykol; Chloräthanol (VI); 130,0°; —1,4; 31. Äthylglykol; VI; 135,65°; —0,35; 85. Propylglykol; Phenol (VII); 182,65°; —0,45; 14. Butylglykol (VIII); VII; 186,35°; —4,15; 37. VIII; o-Kresol (IX); 191,55°; —0,45; 15. IV; VII; 183,6°; —1,4; 18. V; VII; 184,95°; —2,75; 28. V; IX; 191,5°; —0,4; 9. V; symm. Tetrachloräthan (X); 158,2°; —1,4; 74. Orthoameisensaures Äthyl; X; 151,5°; —5,3; 39. Asymm. o-Xylenol (XI); Chinolein; 241,95°; —4,65; 35. XI; p-Methylacetophenon; 231,35°; —4,55; 51. XI; Campher (XII); 227,55°; —0,75; 73. Thymol; XII; 233,3°; —0,4; 84. Äthylal (XIII); Trichloräthylen; 89,2°; —1,3; 46,5. XIII; Dichlorbrommethan; 94,05°; —3,95; 26. Pyridin; Butanol; 118,7°; —0,9; 29. IX; Benzylamin (XIV); 201,45°; —10,35; 67. Anilin; XIV; 185,55°; —0,55; 44. Ferner einige n. azeotrope Gemische, z. T. mit größerem  $\delta$ : Isoamylbutyrat; Äthylacetat; 179,45°; 1,6; 6,75. Isoamylbromid; Perchloräthylen (XV); 119,25°; 1,4; 52. I; Chlorbenzol; 93,7°; 7,05; 59. I; Bromoform; 97,4°; 3,35; 48. I; Brombenzol; 98,1°; 2,65; 68. Äthandiol (XVI); Diphenyl; 192,25°; 5,15; 66,5. Isoamylcarbonat; XVI; 188,45; 8,95; 54. III; Isoamylbromid; 108,65°; 9,45; 38. XV; Chloräthanol; 110,0°; 11,0; 75,7. XII; XVI; 186,15°; 11,25; 60. XV; Methylglykol; 109,7°; 11,3; 75,5. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 217. 242—44. Sept. 1943.)

FREIWALD. D 150

**Waldemar T. Ziegler und D. H. Andrews**, *Die Wärmekapazität von d<sub>6</sub>-Benzol*. Der Wärmeinhalte von deuteriertem Bzl. wurde im Temp.-Bereich 100—320° K bestimmt. Die Genauigkeit der Best. wird zu 2% angegeben. Die Übereinstimmung der experimentell erhaltenen Cp-Werte mit berechneten ist im Bereich 100—170° K gut. Mit steigender Temp. treten Abweichungen auf. In der Nähe vom F. sind die berechneten Werte ca. 6% zu groß. Daraus wird geschlossen, daß die niedrigen Frequenzen im Deuterobenzolmol. recht genau festgelegt sind, während von den mittleren eine oder mehrere zu niedrig angenommen sind. — Die Schmelzwärmen von Bzl. u. d<sub>6</sub>-Bzl. wurden zu 2370 bzw. 2340 cal Mol<sup>-1</sup> ermittelt. (Fehler 1—1,5%). (J. Amer. chem. Soc. 64. 2482—85. Okt. 1942. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Dep. of Chem.)

MARSSEN. D 151

**Robert A. Ruehrwein und Hugh M. Huffman**, *Wärmewerte*. 19. Mitt. *Wärmekapazität, Entropie und freie Energie des Harnstoffs*. (18. vgl. J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 2120.) Die Wärmekapazität von Harnstoff wurde über einen Temp.-Bereich von 19—320° K gemessen u. dabei die mol. Entropie zu 25,00 ± 0,05 cal/Grad u. die freie Bldg.-Energie in guter Übereinstimmung nach dem 3. Hauptsatz u. aus Gleichgewichtsdaten bei 298,16° K zu 254 cal berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1759—61. Sept. 1946. Calif. Inst. of Technol., William Kerkhoff Labors. of the Biol. Sciences.)

LOTZ. D 154

**Dysart E. Holcomb**, *Thermodynamische Eigenschaften der niederen Kohlenwasserstoffe*. Die Enthalpie der KW-stoffdämpfe als Temp.-Funktion bei p = 0 wird neu berechnet, wobei neuere Werte für die latenten Verdampfungswärmen bei 32° F u. p = 0 benutzt werden. Von Methan bis Octan werden die berechneten Werte graph. dargestellt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 384. April 1944.)

W. KAUFMANN. D 155

**D. B. MacLeod**, *Eine auf eine verbesserte Zustandsgleichung gegründete Berechnung der latenten Verdampfungswärme*. Aus einer vom Vf. entwickelten Zustandsgleichung, die eine beträchtliche Kontraktion der Moll. beim Übergang vom gasförmigen in den fl. Zustand ergibt, wurden für CCl<sub>4</sub>, Bzl. u. Pentan, sowie für Ar u. H<sub>2</sub> die latenten Verdampfungswärmen im Bereich vom Kp. bis zur krit. Temp. berechnet. Die Übereinstimmung mit den aus der CLAUZIUS-CLAPEYRON-Gleichung erhaltenen Werten ist befriedigend. (Trans. Faraday Soc. 41. 122—26. März 1945. Christchurch, New Zealand, Canterbury Univ. Coll., Physics Dep.)

WIEDEMANN. D 155

**George B. Guthrie und Hugh M. Huffman**, *Thermische Daten*. 16. Mitt. *Die Wärmekapazität und Entropie von Isopentan*. Fehlen einer früher berichteten Anomalie. (15. vgl. J. phys. Chem. 46. [1942.] 885.) Auf Grund des allg. Interesses für die von ASTON u. SCHUMANN (C. 1945. II. 238.) beschriebenen anomalen Cp-Werte von Isopentan (I) zwischen 180 u. 240° K wurden die Verss. von Vff. wiederholt. Es wurde kein anomales Verh. von Cp festgestellt. Ferner wurden F. u. Schmelzwärme gemessen sowie aus den Vers.-Ergebnissen die Entropie für fl. I bei 291,16° K mit 62,24 ± 0,10 cal°K/Mol berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1139—43. Juni 1943. Pasadena, Calif., Inst. of Techn., W. G. Kerkhoff Labors. of the Biol. Sci.)

LEHWALD. D 155

George B. Guthrie jr., Ralph W. Spitzer und Hugh M. Huffman, *Thermische Daten*. 18. Mitt. Die Wärmekapazität, Schmelzwärme, Entropie und freie Energie von Äthylbenzol. (16. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die Wärmekapazität, Schmelzwärme u. P. von Äthylbenzol gemessen; F. 198,169 ± 0,03°. Die molale Entropie u. freie Energie der Bldg. von fl. Äthylbenzol bei 298,16° K ist berechnet worden: S = 60,95 cal/°K/Mol ü.  $\Delta F_1^\circ = 28,65$  kcal. (J. Amer. chem. Soc. 66. 2120—21. Dez. 1944.) SCHÜTTE. D 155

J. G. Aston, George J. Suasz und Herman L. Fink, *Die Wärmekapazität und -entropie, Umwandlungs-, Schmelz- und Verdampfungswärmen und der Dampfdruck von Cyclohexan. Die Vibrationsfrequenzen alicyclischer Ringsysteme*. Es wurden die Wärmekapazität von festem bzw. fl. Cyclohexan zwischen 12,6—293,8° K gemessen, die Gleichgewichtstemp. für Umwandelungspunkt (186,09 ± 0,05° K) u. Fl. (279,84 ± 0,05° K) zusammen mit den entsprechenden Wärmen ( $\Delta H_T = 1598,3 \pm 1,5$  bzw.  $\Delta H_F = 627,8 \pm 1,8$  cal/Mol) ermittelt. Für die Dampfdruckkurve ergab sich die Gleichung  $\log p$  (in mm) = (18,89412/T) + 36,878414 · log T - 0,068078228 · T + 58,235294 · 10<sup>-6</sup> · T<sup>2</sup> - 74,204387. Hieraus wurde die Verdampfungswärme mit 7940 cal/Mol bei 298,16° K berechnet. Vgl. der experimentell gefundenen Entropie mit der aus den mol. Daten berechneten ermöglichte die Zuordnung der niedrigsten Schwingungsfrequenz. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1135—39. Juni 1943. Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Phys.)

LEHWALD. D 155

D. Pressmann und W. G. Young, *Die Reaktion der Dibromide monosubstituierter Äthylene mit Kaliumjodid*. Aus den bei 2 verschied. Temp. ermittelten Rk.-Geschwindigkeiten der nach Gleichung  $RCHBr-CHBr + 3 J^- \rightarrow 2 Br^- + J_3 + RCH=CH_2$  in 99%ig. CH<sub>3</sub>OH ablaufenden Rk. werden die nachst., auf Äthylen (=0) bezogenen, relativen Aktivierungsentropien u. -energien der *Dibromide* folgender Verb. berechnet: *Propylen*, ( $\Delta S$ ) -0,5 (cal/°) u. ( $\Delta H$ ) 2,0 (kcal/Mol); *Buten-(1)*, 1,8 u. 2,6; *Penten-(1)*, -0,8 u. 1,6; *Allylbenzol*, -1,5 u. 1,4; *Styrol*, -4,0 u. -1,5; *Bromäthylen*, -3,3 u. 1,8; *Allylalkohol*, 0,4 u. 2,0; *Acrylsäure*, -6,3 u. -2,3. —  $\Delta H$  nimmt demnach in der Reihenfolge R = COOH < C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> < H < C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> < C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> < Br < CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub> < C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> zu,  $\Delta S$  in der Reihenfolge COOH < C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> < Br < C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> < C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> < CH<sub>3</sub> < H < CH<sub>2</sub>OH < C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Die Ergebnisse lassen keine theoret. zu begründende Gesetzmäßigkeit erkennen. (J. Amer. chem. Soc. 66. 705—09. Mai 1944. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Chem.)

LEHWALD. D 156

R. Branston Williams, *Katalytische Hydrierungswärmen in Lösung*. 1. Mitt. *Apparat, Technik und Hydrierungswärmen gewisser Stereoisomerenpaare*. Eine App. wird beschrieben, die Messungen von Hydrierungswärmen ( $\Delta H$ ) in l. Zustand bzw. in Lsg. mit einer Genauigkeit von 0,5% ermöglicht. In Testvers. werden die  $\Delta H$  von Hepten-(1) (I) u. Maleinsäurediäthylester über PtO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O u. PdO in Eisessig bei 302,2° K mit -28280 ± 127 bzw. -33193 ± 152 cal/Mol ermittelt. Unter Berücksichtigung der verschied. Temp., der Lösungswärme (1436 ± 6 cal/Mol) u. der Unterschiede in den verschied. latenten Verdampfungswärmen für I u. Heptan, werden für  $\Delta H_I$  Werte erhalten, die in guter Übereinstimmung mit den Messungen in der Gasphasenhydrierung von KISTIAKOWSKY u. Mitarbeitern stehen. Nach  $X_n + H_2$  (Gas)  $\rightarrow Y_n$  werden nachst.  $\Delta H$ /Mol-Werte folgender Verb. bei 302,2° K für 1 Mol H<sub>2</sub>-Aufnahme in cal/Mol angeführt: *1,4-Dihydronaphthalin* (II); F. 24,5° — 27121 ± 101, *1,2-Dihydronaphthalin* (III) (F. -6,2°) — 24098 ± 199, *cis-Zimtsäuremethylester* (IV) (F. 3,5°) — 28190 ± 238, *trans-Zimtsäuremethylester* (V) (F. 34°) — 24183 ± 102, *Isostilben* (VI) (Kp.<sub>10</sub> 145°) — 25801 ± 202, *Stilben* (VII) (F. 123°) — 20136 ± 36, *Maleinsäurediäthylester* (IX) (Kp.<sub>25</sub> 120°) — 33519 ± 153, *Fumarsäurediäthylester* (VIII) (Kp.<sub>25</sub> 115°) — 29303 ± 148 u. (in Eisessig-lsg.) *1,4-Diphenylbutadien* (X) (F. 147—148°) — 44039 ± 148. Die Ergebnisse stimmen mit den von KISTIAKOWSKY (l. c.) aufgestellten Regeln über den Einfl. von Substituenten auf die  $\Delta H$  der Äthylenbindung überein, nach denen die Art der Substituenten ohne Einfl. auf die  $\Delta H$  der Äthylenbindung ist, soweit keine Konjugation stattfindet. Die in diesen Vers. gefundenen Abweichungen von den von KISTIAKOWSKY als allg. gültig angegebenen Werte sind somit als Maß für die durch die Konjugation erfolgende Stabilisierung der Äthylenbindung anzusehen. Nachst. Werte wurden erhalten: Für III 3 (kcal/Mol), für V 3,5, für VII 7, für X 10,4. Ferner wird aus Analogie angenommen: für IV 3,5, für VI 7. Durch Vgl. obiger  $\Delta H$  werden folgende Isomerisierungswärmen in kcal/Mol in fl. Zustand erhalten: II  $\rightarrow$  III -3,0 (kcal), IV  $\rightarrow$  V -4, IX  $\rightarrow$  VIII -4,2 u. VI  $\rightarrow$  VII 5,7.



Die  $\Delta H$  von III zur vollständigen Hydrierung ist größer als die bei der Hydrierung von Inden gefundenen. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1395—1404. Juni 1942. Cambridge, Mass., Harvard Chem. Labor.) LEHWALD. D 156

E. Fréling und P. Laffitte, *Die Temperaturen bei der spontanen Entzündung von n-Hexan/Luft-Gemischen*. Die Entzündungstemp.  $T_z$  von n-Hexan (I)/Luft-Gemischen wurden bei Drücken unter 700 mm Hg untersucht. Die Temp.-Messungen geschahen im Dunklen mittels eines stat. „Pyrometers“, das aus einem zylindr., 120 mm langen Quarzrohr von 25 mm Durchmesser bestand, das horizontal in einem gut wärmeisolierten elektr. Ofen untergebracht war u. in dem die Flammen visuell beobachtet wurden. Je nach der Ofentemp. u. dem Druck wurden die kalten (KF) u. die n. Flammen (NF) beobachtet. Die bei niedrigen Drücken auftretenden KF zeigten eine geringe Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $v$ , waren bläulich u. kaum leuchtend (Temp.-Bereich 270—500°), die NF wiesen dagegen hohe  $v$  auf, waren helleuchtend, die Farbe hing von der I-Konz. ab. Bei Gemischen, die I weniger enthielten als dem stöchiometr. Verhältnis entsprach, traten längere, bis zu mehreren Std. dauernde Induktionsperioden auf; die dann entstehenden Flammen waren bläulich u. zeigten geringeres  $v$  u. geringere Helligkeit als NF. Untersucht wurden Gemische mit 1; 1,5; 2; 3; 4,6; 6 u. 7% I. In Druck/Temp.-Diagrammen sind die Zonen für KF u. NF eingezeichnet. Die Bldg. von Aldehyden in KF konnte zuweilen aus auftretenden Geruchsempfindungen vermutet werden. Untersucht wurden ferner die Einfl. von Wandeffekten auf  $T_z$ . (Trans. Faraday Soc. 42. 328—35. März/April 1946. Paris, Fac. des Sci.) ROEDER. D 157

Mitika Miyanis und Kazuya Murata, *Eine spektroskopische Untersuchung der Wirkung verschiedener Verbindungen auf die Oxydation von n-Heptan bei niedriger Temperatur*. 1. Mitt. Vff. messen Druck u. UV-Absorptionsspektr. der reinen Verb. u. der Gemische aus n-Heptan (I), O<sub>2</sub>, Pb-Tetraäthyl (II), Äthylbromid (III) u. Äthylchlorid (IV) bei Temp. zwischen 25 u. 400°. Die Ergebnisse zeigen, daß aus I u. O<sub>2</sub> bei 240—250° CH<sub>2</sub>O entsteht, diese Rk. aber durch II + III verhindert wird. II dissoziiert bei 250°, III bei 400° vollständig, IV erst bei höherer Temperatur. Vff. empfehlen darum den Zusatz von II + III zu Motorentreibstoff. Die Meßapp. wird beschrieben u. die Ergebnisse in Tabellen u. Abb. wiedergegeben. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 41. Nr. 1149. 99—107. Nov. 1943. [Orig.: engl.]) BROD. D 167

Mitika Miyanis und Kazuya Murata, *Eine spektroskopische Untersuchung über Formaldehyd bei der Oxydation von normalen Paraffinkohlenwasserstoffen bei niedriger Temperatur*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Vff. prüfen zwei empir. Gleichungen für den Zusammenhang zwischen Octanzahl u. Anzahl der —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Bindungen im KW-stoff-Mol. u. finden gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten. Weiter werden die Absorptionsspektren der Oxydationsprodd. von Methan bis n-Heptan aufgenommen u. mit dem Spektr. von CH<sub>2</sub>O (I) verglichen. I bildet sich nur aus n-Pentan, Hexan u. Heptan, d. h. dann, wenn wenigstens zwei —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—Bindungen vorhanden sind. Quantitativ konnte die gebildete I-Menge nur geschätzt werden. Vff. deuten die Bldg. von I durch prim. Dissoziation der KW-stoffe in CH<sub>2</sub>-Moleküle. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 41. Nr. 1150. 108—12. Nov. 1943. [Orig.: engl.]) BROD. D 167

Mitika Miyanis, *Die spektroskopische Untersuchung der Zündung von Kohlenwasserstoffen*. Vff. untersucht 1. die Emissionsspektren der Zündflammen von Isooctan (I) u. n-Heptan (II) sowie 2. die Absorptionsspektren (Abs.-Spektr.) der Oxydationsprodd. dieser KW-stoffe bei niedrigen Temperaturen. Im 1. Fall treten C<sub>2</sub>- u. CH-Banden in beiden Zündflammen auf, aber die CH-Bande ist bei II stärker als bei I, was bei Verss. bei 350° noch deutlicher wird. Dies könnte durch einen Unterschied im Zündmechanismus bei I u. II bedingt sein. Bei weiteren Abs.-Verss. werden I + O<sub>2</sub> (Verhältnis der Partialdrucke 2:98), II + O<sub>2</sub> (3:97), II + O<sub>2</sub> + Pb-Tetraäthyl (III) (3:95:2) u. III jeweils im Quarzrohr bei 20, 251, 280, 304, 364, 410° untersucht. Bei I + O<sub>2</sub> tritt keine Absorption ein, bei II + O<sub>2</sub> erscheint jedoch das HCHO- u. ein kontinuierliches Abs.-Spektr. bei Temp. > 251°. Bei II + O<sub>2</sub> + III erscheint das erwähnte Abs.-Spektr. nicht. Hieraus ergibt sich, daß die therm. Dissoziation von III die wesentliche Bedingung für die Anti-Klopff-Wrkg. des III zu sein scheint. Das kontinuierliche Abs.-Spektr. verschwindet, wenn die Oxydations-Prodd. einige Min. stehen gelassen werden. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1129. 364—69. April 1943. [Orig.: engl.])

FRIEWALD. D 157

**R. Vichnievsky**, *Die elektrische Leitfähigkeit der kurzzeitigen Flammen von Kohlenwasserstoffen und ihre Beziehung zur Detonation*. Durch Einbau geeigneter Elektroden in eine Maschine, an der das Kompressionsverhältnis variiert werden konnte, wurde das elektr. Leitvermögen im Zündraum gemessen u. oscillograph. registriert. Aus dem Ionisationsstrom  $i$ , in Abhängigkeit von der Stellung des Stempels im Kolben, lassen sich weitgehende Schlüsse auf die einzelnen Fraktionen ziehen, die bei der Verbrennung entstehen. So konnte bei A. u. Methanol als Brennstoff das Auftreten von zweiten oder dritten Maxima von  $i$  festgestellt werden, deren Betrag bei Erhöhung der Maschinengeschwindigkeit zunimmt. Wenn schließlich das zweite Maximum das erste überdeckte, war das Gebiet der Selbstentzündung erreicht, d. h., bei Abschalten der Funkenzündung lief die Maschine weiter. Für die einzelnen Brennstoffe ( $H_2$ , Acetylen) zeigten sich sehr unterschiedliche Abhängigkeiten für  $i$  von den einzelnen Parametern (Mischungsverhältnis, Temp., Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit usw.). Darst. der Ergebnisse in Kurven, Diskussionsbemerkungen. (Trans. Faraday Soc. 42. 322—28. März/April 1946. Bellevue, France, Claude Bonnier, Stat. Nat. de Rech.) ROEDER. D 157

**J. E. C. Topps und D. T. A. Townend**, *Die Lichtemission von „kalten“ und „blauen“ Flammen bei der Entzündung von Äther- und Acetaldehydsauerstoffgemischen beim Zweistufenprozeß*. Die Spektren der „kalten“ (KF) u. „blauen“ Flammen (BF) von Äther (I)/O<sub>2</sub>- bzw. Acetaldehyd (II)/O<sub>2</sub>-Gemischen zeigen keine wesentlichen Unterschiede. Außer den bereits von EMELEUS (J. chem. Soc. [London] 1926, 2948 u. 1929. 1733) beschriebenen Banden wurden im UV einige weitere schwächere gefunden, jedoch keine Andeutung von Rotationsfeinstruktur. Die BF von I u. II zeigten die gleichen Banden wie die KF, jedoch war die Intensität bei den BF 4—5mal größer. Der einzige merkbare Unterschied war bei den BF die relativ große Intensität der Banden um 4700 Å, hierdurch wird wahrscheinlich ihre größere Farbtiefe verursacht; chem. sind sie durch die Bldg. von Formaldehyd (III) zu erklären. Unter den Vers.-Bedingungen der Vff., bei denen mit möglichst großer Flammenhelligkeit gearbeitet wurde, wurden als ausgestrahlten Energien bei den BF  $4,0 \cdot 10^{14}$ , bei den KF  $1,1 \cdot 10^{14}$  Quanten/Sek. gemessen, wobei in der Intensität der BF auch die der stets mit anwesenden KF enthalten ist (Beschreibung der Meßanordnung s. Orig.). Bei Zugrundelegung von  $50 \text{ cm}^3/\text{Sek.}$  Brennstoffdurchsatz bei 60 cm Hg-Druck u.  $100^\circ$  im Falle der BF gehen  $8 \cdot 10^{20}$  Moll./Sek. durch die BF. Aus einem Gemisch mit 80% II, von dem 75% chem. reagieren, ergibt sich als Verhältniszahl der emittierten Quanten: Zahl der reagierenden II-Moll.  $\sim 10^{-6}$ , bei den KF  $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ . An III werden in BF etwa  $5 \cdot 10^{16}$  Moll./Sek. gebildet, in KF ist die III-Bldg. nicht nachweisbar. — 3 Diskussionsbemerkungen. (Trans. Faraday Soc. 42. 345—53. März/April 1946.) ROEDER. D 157

**O. Kenneth Bates und George Hazzard**, *Thermische Leitfähigkeit von Alkoholen und Glykolen*. Die therm. Leitfähigkeiten sowie deren Temp.-Koeffizienten von n-Butyl- u. n-Amylalkohol, sowie die von H<sub>2</sub>O-Mischungen von Äthylenglykol, Propylenglykol u. n-Propylalkohol (techn. Prodd.) werden tabellar. u. z. T. graph. wiedergegeben. Äthylenglykol-H<sub>2</sub>O-Mischungen zeigen höhere Leitfähigkeit als Propylenglykol-H<sub>2</sub>O-Mischungen. Bei 6% Propylenglykol wird in der Leitfähigkeitskurve eine Inflexion gefunden, die auch bei n-Propylalkohol-H<sub>2</sub>O-Mischungen bei 6% Alkohol auftritt u. von theoret. Interesse ist. Mit zunehmendem Mol.-Gew. scheint die Leitfähigkeit abzunehmen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 193—95. Febr. 1945. Canton, N. Y., St. Lawrence Univ.) W. KAUFMANN. D 158

**D. Telfair und W. H. Pielemeier**, *Ein verbesserter Apparat zum Messen der Geschwindigkeit und Absorption von Ultraschall*. Beschreibung eines App. u. einer Technik zur genauen Messung der Schallgeschwindigkeit in Luft (vgl. C. 1941. II. 2527) u. der Absorption von Ultraschall in Propylen, Butadien (daraus Wärmekapazitäten bei verschied. Temp.; kleine Relaxationszeiten) u. Methan (Absorptionsmaximum bei  $3 \cdot 10^5$  Schwingungen/Sek. bei  $100^\circ$  u. 760 Torr., entsprechend einer Relaxationszeit von  $7 \cdot 10^{-7}$  Sek.). (Rev. sci. Instruments 13. 122 bis 130. März 1942. Pennsylvania State Coll., Pa., Dep. of Phys.) BLUMRICH. D 159

**R. H. Ferguson, F. B. Rosevear und R. C. Stillman**, *Phasen fester Seifen*. (Vgl. C. 1945. II. 982.) In handelsüblichen Na-Seifen treten 4 verschied. feste Phasen ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  u.  $\omega$ ) auf, die je nach ihrer Menge verschied. Eigg. bedingen. Zur Identifizierung u. zur Abschätzung der angenäherten Anteile der verschied. Phasen eignet sich bes. die röntgenograph. Methode. Vff. beschreiben ausführlich die röntgenograph. Eigg. der verschied. Phasen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 1005—12. Sept. 1943. Ivorydale, Ohio, Procter & Gamble Co.) GOTTFRIED. D 162



**E. C. Lingafelter, O. L. Wheeler und H. V. Tartar, Untersuchungen über Sulfonate.** 8. Mitt. *Einige Ober- und Interflächenspannungsmessungen von wäßrigen Lösungen einiger Alkansulfonate.* (7. vgl. PAQUETTE u. Mitarbeiter, C. 1945. I. 878.) Nach der Tropfmeth. u. stiellosen Blasenmeth. werden die Oberflächenspannungen ( $\sigma$ ) von Dodecansulfonsäure (I) u. Mg-Octansulfonat (II) in wss. Lsg. im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit von der Konz. bei 40° ermittelt. Die graph. Abbildungen der erhaltenen Werte lassen bei einer für jede Verb. charakterist. krit. Konz. ein Minimum von  $\sigma$  erkennen. Bei Konz. jenseits der krit. Konz. nimmt  $\sigma$  wieder zu, da in den Lsgg. Micellbildg. einsetzt. Vgl. der Ergebnisse von I u. deren Na-Salz erweisen den Einfl. des Gegenions. Die krit. Konz. liegt bei I niedriger u. das  $\sigma$ -Minimum ist schwächer ausgebildet. Im Gegensatz zu den Werten von Na-Octansulfonat wird an denen von II bei einer Konz. von 0,055 Mol/Liter ein  $\sigma$ -Minimum festgestellt u. damit eine Micellbildg. nachgewiesen. — Ferner werden die Interflächenspannungen wss. Lsgg. von Na-Decan-, Na-Dodecan- u. Na-Tetradecansulfonat gegenüber Bzl. im Gleichgewichts- u. Nichtgleichgewichtszustand in Abhängigkeit von der Konz. gemessen. Die aus den graph. Darstellungen ersichtlichen krit. Konz. sind verschied. von den durch  $\sigma$ -Messungen erhaltenen Werten, u. zwar sind die Abweichungen mit Bzl.-gesätt. Seifenlsg. stärker als bei Bzl.-ungesätt.; wahrscheinlich begünstigt Bzl. die Micellbildg. u. löst sich z. T. in den gebildeten Micellen. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1490—93. Aug. 1946. Seattle, Wash., Univ., chem. Dep.) LEHWALD. D 166

**Yosio Muto, Über die Wirkung von Aminosäuren und Peptiden auf einige oberflächenaktive Substanzen.** Mit der Blasenmeth. untersuchte Vf. die Oberflächenspannung (OS) von Capronsäure (I), *o*-Aminobenzoesäure (II), *ß*-Naphthalinsulfonsäure (III), Octylsulfat (IV) u. verschied. Aminosäuren (V). OS wurde durch eine Mischung von I + II stärker verringert, als der Summe der OS-Abnahme der einzelnen Säuren entsprach. Ggw. geringer Konz. von  $\alpha$ - u.  $\epsilon$ -Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Lysin, Tyrosin u. einiger Peptide dieser V bewirkten eine zum Teil stärkere weitere Verringerung der OS von III oder IV, ohne aber selbst eine wesentliche Wrkg. zu besitzen. Glykokoll u. dessen Di- oder Polypeptide zeigten jedoch keinerlei Effekt. (J. Biochemistry 33. 1—15. Jan. 1941. Tokyo, Univ., Inst. of Biochem.) V. PECHMANN. D 166

**Augustin Boutaric und Paulette Berthier, Einwirkung der Elektrolyte auf die Oberflächenspannung von Lecithinlösungen.** Die von NEUSCHLOSS (Kolloid-Z. 27. [1920.] 292) ausgeführten Verss. werden wiederholt, um festzustellen, ob die Oberflächenspannung von Lecithinlsgg. durch die Zugabe von verschied. Elektrolyten beeinflusst wird. Die Messungen werden nach dem Abreißverf. mit dem Tensiometer sowie nach dem stalagmometr. Verf. ausgeführt. Die Ergebnisse stehen in völligem Widerspruch mit denen von NEUSCHLOSS, bestätigen dagegen die Beobachtungen anderer Forscher u. des Vf., wonach die Ggw. eines Elektrolyten eine Verminderung der Löslichkeit der Kolloide u. ihrer Oberflächenspannung bewirkt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 663—66. Juli/Sept. 1945. Dijon, Fac. des Sciences, Labor. de Chimie physique.) WESLY. D 166

**O. L. Wheeler, H. V. Tartar und E. C. Lingafelter, Die Bestimmung der Oberflächenspannung durch eine stiellose Blasenmethode.** Beschreibung der Weiterentw. der früher (vgl. NUTTING u. LONG, C. 1941. II. 460.) entwickelten stiellosen Blasenmeth. zur Best. der Oberflächenspannung von Seifenlsgg., deren Gleichgew. sich nur langsam einstellt. Eingehende Verss. mit W., CCl<sub>4</sub> u. Toluol bei verschied. Blasengröße zeigten, das gewisse Unregelmäßigkeiten zwischen den berechneten u. experimentell gefundenen Werten eine Funktion der verschied. Blasenform sind. Die Abweichungen wurden bei einer Vielzahl verschied. Blasenformen quantitativ erfaßt u. hieraus mathemat. Gleichungen entwickelt, die genaue Berechnungen der Oberflächenspannung ermöglichen. Zur Best. der Blasengröße wurde ferner eine photograph. Meth. entwickelt (vgl. Orig.). (J. Amer. chem. Soc. 67. 2115—19. Dez. 1945. Seattle, Wash., Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. D 166

**Raymond Lautié, Ergänzende Untersuchungen über die Viscosität der Flüssigkeiten. Anwendung auf die Kohlenwasserstoffe.** Die gebräuchlichen Formeln, die die Viscosität mit der Temp. u. dem spezif. Vol. von Fll. in Verb. bringen, werden erörtert. Mehrere Regeln, die die Unters. der mol. Konst. reiner Fll., sowie die Zus. u. den mol. Zustand von Mischungen, wie z. B. von KW-stoffen u. Schmiermitteln, gestatten, werden abgeleitet. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 157—64. März/April 1944.) WESLY. D 172

**D. W. Young und R. E. Biertuempfel**, *Die Viscosität des Dilinolsäuremethyl-esters*. Die Viscosität von reinem *Dilinolsäuremethyl-ester* ( $n_D^{20}$  1,4766) beträgt: Bei  $-40^\circ$  (Fahrenheit) 42,464 (Centistokes), bei  $+80^\circ$  102,5,  $100^\circ$  60,0,  $140^\circ$  25,4,  $160^\circ$  17,8,  $180^\circ$  13,1,  $200^\circ$  10,0 u.  $210^\circ$  7,70. (J. Amer. chem. Soc. 66. 843—44. Mai 1944. Elizabeth, N. J., Standard Oil Co.) LEHWALD. D 172

**Donald F. Othmer und Frederick G. Sawyer**, *Die (graphische) Vereinigung der Adsorptionsdaten: Temperatur, Druck, Konzentration und Wärme*. Im Gleichgewicht befindliche Dampfdrucke von an Aktivkohle adsorbierten Gasen oder Dämpfen werden zusammen mit der Adsorptionstemp. u. Gas- oder Dampfkonz. nach früher beschriebener Meth. (vgl. C. 1941. I. 499.) graph. dargestellt. Das Diagramm aus im Gleichgewicht befindlichem Dampfdruck eines Adsorbats an festen Adsorbenten u. des n. Dampfdruckes des gleichen Materials bei entsprechender Temp. ergibt auf log-log-Papier eine Gerade (*Isostere*), deren Steigung das Verhältnis aus mol. Adsorptionswärme u. mol. latenter Wärme wiedergibt. Hieraus kann die Adsorptionswärme berechnet werden. Im einzelnen werden angeführt: die Isosteren von  $C_2H_5Cl$ , n-Pentan, Bzl. (zwischen 0 u.  $300^\circ$ ),  $CH_3OH$ , Ae., CO u.  $NH_3$  an Aktivkohle, u. von W. an Papier. Hieraus werden die Adsorptionswärmen bei 0 u.  $25^\circ$  berechnet u. mit den calorimetr. Ergebnissen verglichen. Mit Ausnahme von Äthylen (21,8%) beträgt der Fehler allg. 5—10%. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 1269—76. Dez. 1943. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.) LEHWALD. D 176

**Leslie G. Joyner, Edward B. Weinberger und C. W. Montgomery**, *Die Bestimmung der Oberflächen von Aktivkohle, Silicagel und anderen Adsorptionsmitteln*. Die Desorptions- u. Adsorptionsisothermen von  $N_2$  an 2 verschied. Al-Silikaten, 6 Aktivkohlen u. an Silicagel bei  $-195^\circ$  werden nach der von BRUNAUER u. Mitarbeiter (C. 1940. I. 1477) beschriebenen Meth. ermittelt; ferner die von n-Butan an Al-Silikat u. Silicagel bei  $0^\circ$ . Unter Verwendung der von jenen Autoren aus der Vielschichten-Theorie entwickelten Gleichung werden n-Werte (= Zahl der auf dem Adsorbens übereinander liegenden Molekülschichten) zwischen 1,15 u. 4,2 errechnet. Für Isothermen mit  $n > 3$  läßt sich die von BRUNAUER (l. c.) entwickelte Unendlichkeitsgleichung ebenso wie die von HARKINS u. JURA (C. 1945. II. 958) verwenden, bei Isothermen mit  $n < 3$  gibt nur die volle BRUNAUER-Gleichung zufriedenstellende Ergebnisse. n scheint nicht nur von der Porengröße, sondern auch von anderen Eiggg. der Adsorptionsmittel abhängig zu sein. Die aus den Meßergebnissen nach BRUNAUER berechneten Oberflächen werden mit denen nach HARKINS u. JURA (l. c.) nach HARVEY (C. 1945. II. 231) u. nach KISTLER u. Mitarbeiter (C. 1945. II. 8) berechneten verglichen (s. Orig.). (J. Amer. chem. Soc. 67. 2182—88. Dez. 1945. Pittsburgh, Pa., Gulf Res. and Developm. Co.) LEHWALD. D 176

**Bun-ichi Tamamushi**, *Die Polarität von Molekeln und Adsorption*. Die Adsorption isomerer bisubstituierter Benzole. Die Adsorption von o- u. m-Nitrophenol (I), o- u. m-Nitroanilin (II) u. von m- u. p-Dinitrobenzol (III) aus Bzl. an  $Al_2O_3$  u. aus  $CH_3OH$  an Tierkohle wird untersucht. An  $Al_2O_3$  werden die m-Verbb. von I u. II stärker adsorbiert als an Kohle. Im Falle von III wird das p-Isomere von III an Kohle u. an  $Al_2O_3$  stärker adsorbiert als m-III, obwohl letzteres ein größeres Dipolmoment besitzt. Als Erklärung wird die verschied. Löslichkeit der Verbb. angeführt: m-III ist leichter lösl. in Bzl. als das p-Isomere. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 38. Nr. 1041. 446—54. Sept. 1941. [Orig.: engl.]) LEHWALD. D 176

**R. M. Barrer und L. Belchetz**, *Trennung von Gemischen unter Verwendung von Zeolithen als Molekülsiebe*. 2. Mitt. *Die Verwendung eines Zeolithen zur Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen*. (1. vgl. C. 1946. II. 10.) Da Chabasit (I) KW-stoffe mit 1—2 C-Atomen rasch u. n. Paraffine langsam, nicht dagegen verzweigte u. cycl. KW-stoffe okkludiert, ist I geeignet, n-Paraffine von Isoparaffinen u. cycl. KW-stoffen zu trennen. Fl.-Gemische versetzt man in einem dickwandigen Glasrohr mit I, entwässert zum Zwecke der Aktivierung, erhitzt, u. zwar um so höher, je länger die Kette des n-Paraffins ist u. ermittelt das Ende der Rk. nach genügend langer Zeit durch Best. der Refraktionszahl der zurückbleibenden Flüssigkeit. Gasmische werden bei  $150$ — $220^\circ$  ebenfalls mit I in Berührung gebracht, bis der Druck entsprechend der Entfernung des n-Paraffins konstant geworden ist. Im einzelnen werden die Vers.-Bedingungen beschrieben für die Trennung von: n- $C_7H_{16}$  u.  $C_6H_5CH_3$ , n- $C_7H_{16}$  u. Iso- $C_8H_{18}$ ,  $C_3H_8$  u. Iso- $C_5H_{12}$ ,  $C_3H_8$  u. Iso- $C_4H_{10}$ , n- $C_5H_{12}$  u. Iso- $C_4H_{10}$ , n- $C_4H_{10}$  u. Iso- $C_4H_{10}$ , n- $C_4H_{10}$  u. Iso- $C_5H_{12}$ . Ein Strömungsverf. beruht auf dem Unterschied des Okklusionsgrades der bei Zimmer-temp. über I geleiteten Gase  $C_3H_8$  u.  $C_2H_6$ ; letzteres wird rasch okkludiert. Die Be-



seitigung der okkludierten n-Paraffine aus I bei 300—350° im Vakuum dauert um so länger, je länger die C-Kette des Paraffins ist; jedoch läßt sich die Desorption des okkludierten KW-stoffes durch überhitzten Wasserdampf beschleunigen. Die Trennung von n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> u. Pyridin gelingt nicht, vermutlich infolge Vergiftung des I durch Pyridin oder eine Verunreinigung. Auch lassen sich n-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> u. Iso-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, wahrscheinlich infolge Polymerisation, nicht trennen. Das Verf. ist geeignet, KW-stoffe mit 1—2 C-Atomen von höheren KW-stoffen bei Zimmertemp. u. n-Paraffine von Iso-u. Cycloparaffinen sowie von arom. KW-stoffen bei erhöhter Temp. zu trennen. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 131—33. Mai 1945.)

WESLY. D 176

**R. M. Barrer**, *Trennung von Gemischen unter Verwendung von Zeolithen als Molekülsiebe*. 3. Mitt. *Die Verwendung von Zeolithen zur Trennung von polaren Molekülen aus ihren Gemischen*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Entfernung von Stoffen mit kleinen polaren Moll. aus Lsgg., die größere Mol.-Arten enthalten, wird beschrieben. Als Mol.-Sieb-Verbb. werden *Chabasit*, *Mordenit* u. *Ca-* u. *Ba-Mordenit* nach Zerkleinerung zu Pulver u. 24std. Entgasung bei 300—350° verwendet. Die Trennungen erfolgen bei Temp. zwischen 20 u. annähernd 200° nach den beiden stat. u. dem Strömungsverfahren. Zahlreiche Trennungen von Verbb., die annähernd gleiche Kpp. aufweisen oder azeotrop. sind, werden im einzelnen aufgeführt. *Chabasit* okkludiert durch Cl, CH<sub>3</sub>, OH, CN oder NH<sub>3</sub> monosubstituierte CH<sub>4</sub>-Verbb. rasch, die entsprechenden C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Verbb. langsamer. Diese Verbb. lassen sich aus Moll., die zu groß sind, um in das Gitter einzudringen, entfernen. Auch Mischungen von Bestandteilen, die verschieden schnell okkludiert werden, lassen sich trennen, z. B. A. — n-C<sub>2</sub>H<sub>16</sub>, A. — CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH — C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, CH<sub>3</sub>CN — CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH — C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, wobei die erstgenannte Verb. jeweils am schnellsten okkludiert wird. *Mordenit* okkludiert langsam die monosubstituierten CH<sub>4</sub>-Verbb. u. exkludiert die entsprechenden C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Verbb. sowie disubstituierte CH<sub>4</sub>-Verbindungen. Daher kann man die Mischung trennen: CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> — A., CH<sub>3</sub>OH — A., CH<sub>3</sub>OH — CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN — CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ca- u. Ba-Mordenit adsorbieren weder CH<sub>4</sub> noch monosubstituierte CH<sub>4</sub>-Verbb. u. ermöglichen Trennungen einfacher anorgan. Moll. (W., NH<sub>3</sub>, HCl) von organ. Gasen u. Dämpfen. Manchmal verursachen gewisse Mischungsbestandteile (Pyridin u. Thiophen) Rußablagerungen auf dem Zeolith, der dann durch Erhitzen im Luft- oder O<sub>2</sub>-Strom vom Ruß befreit werden muß. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>3</sub> verhindern oder verzögern die Absorption; die Ursache der Vergiftung steht nicht fest. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 133—35. Mai 1945.)

WESLY. D 176

**Günther Briegleb**, *Zur Theorie der Wasserstoffbindung*. Vf. geht von der experimentell, z. B. durch Mol.-Gew.-Best., erwiesenen Tatsache aus, daß viele hauptvalenzmäßig abgesättigte Moll. (ROH, RCOOH, RNH<sub>2</sub>, RNH, RNOH, H<sub>2</sub>O, HF, NH<sub>3</sub> usw.) zur übermoll. Bldg., d. h. zur Assoziation mit ihresgleichen oder ähnlich konstituierten Moll., neigen. Ursache hiervon ist der Dipolcharakter der betreffenden Moll., deren wechselseitige Nebenvalenzbindung in den meisten Fällen durch hierfür bes. befähigten H besorgt wird („Wasserstoffbrücke“ = WB). Der Bindungsmechanismus beruht dabei in erster Linie auf nichtklass. (quantenmechan.) Resonanz nach dem vereinfachten Schema R—H ... R' ← → R ... H—R'. Der quantenmechan. Resonanzeffekt allein, bei dem der H nicht notwendig in symm. Mittelstellung aufzutreten braucht, erklärt jedoch noch nicht die erwiesene Bldg. längerer übermoll. Ketten, z. B. seitens der homologen Alkohole, ebensowenig die intramoll. Assoziation u. diejenige zwischen ungleichartigen Molekülen. Es kommt vielmehr die klass. (d. h. elektrost. anziehende bzw. abstoßende inkl. polarisationsabhängige) Wechselwrkg. hinzu. Diese beiden Anteile bedingen gegenüber den Fällen nicht über eine WB assoziierter Moll. eine hohe Bindungsenergie von 5—10 kcal/Mol WB, die neben dem relativ kleinen Abstand zwischen R u. R' in R—H ... R', den Änderungen der Bindungszustände, der Abweichung von der additiven (diamagnet.) Suszeptibilität der verringerten Rk.-Fähigkeit bei intramoll. WB usw. charakteristisch für das Auftreten von WB ist. Diese typ. Effekte sind für diejenigen über WB assoziierten Moll. RH bes. stark, bei welchen R gleich P, O oder F ist. Daß der Abstand zwischen R u. R' in einer WB R—H ... R kleiner als der doppelte Ionenradius von R ist, erklärt sich dadurch, daß H<sup>+</sup> mit spektroskop. nachweisbarem Betrage (Abnahme der Valenzschwingungsfrequenz) nach Maßgabe der Protonenaffinität in die Elektronenwolke von R<sup>-</sup> hineingezogen wird. Die genannten Eigentümlichkeiten der WB werden vom Vf. am Beispiel des HF quantitativ durchgerechnet. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50. 35—47. Febr./März 1944.)

R. WOLFF. D 182

**J. Gordon Erdman und Alsoph H. Corwin**, *Die Natur der N—H-Bindung in Porphyrinen*. Vff. bestimmten die UV-Absorptionsspektren von dem sauren u. bas. Salz des *Ätioporphyrins* (I) u. seinem Kupferkomplex sowie des *N-Methyl-ätioporphyrins* (II). Die zwei H-Atome des inneren Ringes des Porphyrinmol. sind zwischen zwei angrenzenden N-Atomen in einer Art gebunden, die eine extreme Form der H-Brücke stark begünstigt. Gleichmäßiger Anteil der H-Atome würde die Symmetrie des arom. Ringes von 2 auf 4 anwachsen lassen u. deshalb das Absorptionsspekt. verändern. II besitzt eine zweifache Symmetrie, die übrigen vierfache. Durch einen Vgl. des Absorptionsspekt. des I mit denen der vorgenannten Verbb. konnten Vff. zeigen, daß unter den günstigen Bedingungen, die im Porphyrinring bestehen, keine Brückenbildg. in dem Maße auftritt, daß die Elektronenenergie im Mol. merklich geändert wird. Absorptionsmaxima der Verbb. in Dioxan: I [ $\lambda_{\max}$ ] 622 [m $\mu$ ] ( $[\epsilon = ]$  0,480 [ $\cdot 10^{-4}$ ]); 595 (0,105); 572 (0,621); 532 (0,850); 498 (1,37); 397 (15,7). I-Dihydrochlorid: 598 (0,680); 555 (1,54); 415 (18,1). I-Dinatriumsalz 590 (0,860); 555 (1,86); 418 (23,8); I-Kupferkomplex 563 (2,42); 527 (1,40); 398 (22,5). II 641 (0,327); 615 (0,161); 587 (0,454); 525 (0,504); 502 (1,41); 405 (11,8). (J. Amer. chem. Soc. 68. 1885—89. 17/10. 1946. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Chem. Labor.) KLAAR. D 182

**A. W. Laubengayer und D. S. Sears**, *Donator-Acceptor-Bindung*. 3. Mitt. *Additionsverbindungen aus Acetonitril mit Bortrichlorid und Bortrifluorid*. (2. vgl. C. 1945. I. 264.) Die Verbb.  $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BCl}_3$ , F. 195—200° (Zers.), D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,603  $\pm$  0,005 u.  $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$  (I), F. 120°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,59  $\pm$  0,05 wurden dargestellt, mkr. Unters. zeigten Zugehörigkeit zum orthorhomb. System. Dampfdruckmessungen ergaben keine irreversible sek. Zersetzung. Da die Verbb. in der Dampfphase vollständig dissoziiert sind, konnte die Dissoziationswärme als Funktion der Temp. mit  $K_p$  = 34,4 bzw. 26,5 kcal ermittelt werden. Calorimetr. (vgl. HIEBER u. MÜHLBAUER, Z. anorg. allg. Chem. 186. [1930.] 97) wurden die Bildungswärmen 33,8 u. 26,5 kcal gefunden. Mol.-Gew.-Best. an I zeigte die Existenz undissoziierter Moll. in Bzl.-Lsg. an, Messungen des Dipolmoments lieferten = 5,8  $\pm$  0,2 Debye (vgl. ULLICH u. NESPITAL, Z. angew. Chem. 44. [1931.] 752). Die hohe Polarität ist in guter Übereinstimmung mit der Annahme, daß die F-Atome tetraedr. das B-Atom umgeben; die N—C—B-Atome liegen auf einer Geraden. (J. Amer. chem. Soc. 67. 164—67. Febr. 1945. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Dep. of Chem.) BANKWITZ. D 182

**D. W. Sherwood und M. Calvin**, *Resonanz in substituierten Biphenylen*. Gewisse substituierte Biphenyle mit nur 2 o-Substituenten lassen sich in cis-trans-Isomere auftrennen. Zur Klärung dieser Erscheinung werden die UV-Spektren von 3,3'-Dimethyl-(I) u. 2,2'-Dimethyl-4-amino-4'-nitrobiphenyl (II), 4-Amino-4'-nitrobiphenyl (III), 3,3'-Dimethyl-(IV), 2,2'-Dimethyl-4,4'-dinitrobiphenyl (V) u. 4,4'-Dinitrobiphenyl (VI) aufgenommen u. ausgewertet. Bei IV, V u. VI wird eine starke Resonanz zwischen den beiden Phenylringen festgestellt, der Effekt der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in o-Stellung zur Nitrogruppe ist jedoch geringer als in o-Nitrotoluol, da die  $\text{NO}_2$ -Gruppe in größerer Resonanz mit den Biphenylringen steht. In V ist die abstoßende Wrkg. der Substituenten der 4 o-Positionen nicht stark genug, um die freie Drehbarkeit wesentlich zu beeinträchtigen, und es kommt nicht zur Ausbildg. von cis-trans-Isomeren. Bei II ist im Spekt. die Resonanzbande zwischen den Phenylringen verschwunden, was auf Verkürzung der 1-1'-Bindung zurückgeführt wird; eine cis-trans-Isomerie ist möglich. Für I kann diese Frage nicht sicher beantwortet werden. — Mit zunehmendem Säuregrad erfolgt eine Abnahme der Hauptresonanzbande, was auf Fixierung des bas. Elektronenpaares des N-Atoms durch ein  $\text{H}^+$  beruht. Von einem bestimmten  $p_{\text{H}}$  ab findet keine weitere Änderung des Spekt. statt, da der vollkommen ionisierte Zustand erreicht ist. Die bei dem jeweiligen  $p_{\text{H}}$  vorhandene Intensität  $\epsilon$  ist also die Summe der Einzelanteile von ionisierter u. nichtionisierter Verbindung. Ihre Berechnung führte zu folgenden Gleichgewichtskonstanten: Für III ( $K \cdot 10^{-4}$ ) 10,0, für I 8,5, für II 3,0.

Versuche (FF. korr.): 4,4'-Dinitrobiphenyl (VI), F. 236—236,5°, nach ULLMANN u. BIELECKY [1901]; 40% (Ausbeute). — 4-Amino-4'-nitrobiphenyl (III), F. 203,5 bis 204°, aus 0,05 Mol III in sd. A. + 4 g S in 1,25 Mol  $\text{Na}_2\text{S}$ , kurzes Kochen, Eindampfen, Auskochen mit W., Filtrieren, Ausziehen des Nd. mit 20%ig. sd. HCl, Alkalisieren mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  u. Ausziehen mit Toluol + Bzl.; orangefarbene Kristalle; 35%. — 3,3'-Dimethyl-4,4'-dinitrobiphenyl (IV), F. 228—228,5° (A.), durch Nitrieren von 3,3'-Dimethylbiphenyl (Kp. 280—282°, 50%; nach MAI [1902]) oder aus o-Toluidin in 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Diazotierung, Filtrieren, Zufügen von  $\text{NaNO}_2$  + Cu unter Rühren, Abfiltrieren, Auskochen mit Glycerin u. Filtrieren; 25%. — 3,3'-



*Dimethyl-4-amino-4'-nitrobiphenyl* (I), F. 142—142,5°, aus IV durch partielle Red., wie bei III; gelbe orangefarbene Kristalle; 28%. — *2,2'-Dimethyl-4,4'-dinitrobiphenyl* (V), F. 170°, aus 5-Nitro-2-aminotoluol in nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch Diazotieren bei 0°, Gießen in Eis, Rühren, Filtrieren, Zufügen zu CuCl in NH<sub>4</sub>OH bei 25—30°, Ansäuern mit 12 nHCl, Abfiltrieren u. Ausziehen mit sd. A.; gelbe Kristalle aus A.; 31%. — *2,2'-Dimethyl-4-amino-4'-nitrobiphenyl* (II), F. 80—81°, aus V durch partielle Red.; gelbe Kristalle aus sd. W.; 21%. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1350—53. Juni 1942. Berkeley, Calif., Univ., Chem. Labor.) LEHWALD. D 182

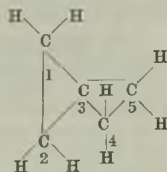
Morizo Ishidate und Takashi Isshiki, *Über die Polarität des C<sub>7</sub>-Atoms im Campher-molekül*. Da *d-trans-π-Apocampher-7-aldehyd* mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in Ae. nur *trans-π-Apocampher-7-methylketon* gab, schlossen Vff. in Verb. mit der Ansicht von ARNDT u. EISTERT (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 68. [1935.] 196; Angew. Chem. 54. [1941.] 99), daß das C<sub>7</sub>-Atom des Campher-Mol. ein stabiles Oktett besitzt u. mehr oder weniger negativ polarisiert ist. Vff. diskutierten in diesem Zusammenhang das chem. Verh. des *Camphers* u. die früher (vgl. ISHIDATE u. Mitarbeiter, J. pharmac. Soc. Japan) [Yakugakuzasshi] 61. [1941.] 350; 62. [1942.] 8) bei der Hydrolyse von *d-trans-π-Oxocampher* u. *7-Amino-trans-π-Apocampher* erhaltenen Ergebnisse.

Versuche: 15 g *d-trans-π-Apocampher-7-aldehyd* gaben mit 300 ml CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>/Ae. (aus 32 g Nitrosomethylharnstoff) nach 40 Std. bei Raumtemp., Waschen mit Hydrogensulfid u. Ae.-Extraktion, ca. 6 g *trans-π-Apocampher-7-methylketon*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Kp. 7 111—112°, F. 85° (PAe. oder W.), das bei 1/2std. Kochen mit konz. HCl oder 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu keinen nennenswerten Chlorhydrin- bzw. Glykolderivv. führte; *Semicarbazon*, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 223° (A.); *Oxim*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, F. 137—138° (A.). (Bull. chem. Soc. Japan 17. 507—09. Dez. 1942. Tokio, Univ., Pharmazeut. Inst. [Orig.: deutsch.]) LINDENBERG. D 182

A. D. Walsh, *Die Struktur des Ketens*. Vf. stellt fest, daß die Polarisierung der Keten-C=O-Gruppe wesentlich kleiner ist als die anderer Aldehyde (vgl. HANNAY u. SMYTH, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1357.) u. erklärt dies mit dem „acetylenischen“ oder auch „digonalen“ Charakter des C-Atoms der CO-Gruppe. Dieses besitzt 2 Hybrid-s-p-Bindungen im Winkel von 180° u. 2 π-Bindungen im Winkel von 90°. Eine Konjugation kann nicht stattfinden. Da ein C-Atom mit einer Hybridvalenz um so stärker elektronegativer ist, je größer der Anteil des s-Charakters ist, muß die C=O-Polarisierung in der Keten-CO-Gruppe kleiner sein, als bei den CO-Gruppen mit H-Atomen (z. B. in Aldehyden). Mit dieser Erklärung lassen sich zwanglos die anderen bes. Eigg. der Keten-CO-Gruppe ableiten, wie die geringe Bindungslänge u. höhere Bindungsenergie. Im CO<sub>2</sub> ist das C-Atom ebenfalls „digonal“. Hier wird durch die Konkurrenz der beiden C=O-Bindungen die Polarität derselben noch weiter herabgesetzt als im Keten. Organ. Isocyanate u. Kohlen-suboxyd nehmen etwa eine Zwischenstellung zwischen den beiden obigen Verb. ein. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2408—10. Nov. 1946., Cambridge, England, Labor. of phys. Chem.) LEHWALD. D 182

P. H. Bell, J. F. Bone und R. O. Roblin jr., *Die Beziehung zwischen Struktur und Aktivität von Sulfanilamid ähnlichen Verbindungen*. Genauere Unters. haben ergeben, daß die von KUMLER u. Mitarbeitern (J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 2190 u. C. 1946. II. 2039) aufgestellte Behauptung, nach der die Resonanzform der p-Aminogruppe in Sulfanilamid (I) (mit einer abgespaltenen Ladung) der Hauptfaktor der bacteriociden Wrkg. ist, nicht zutrifft. Diese Behauptung war seinerzeit damit begründet worden, daß das Maximum von I im Alkalischen einen größeren Extinktionswert besitzt als in H<sub>2</sub>O. — Folgende [α]<sub>D</sub>-Werte wurden nunmehr für I ermittelt: 2585 Å (ε = 16380 ± 49 in n NaCl), 2505 Å (ε = 16150 ± 48 in NaOH). (J. Amer. chem. Soc. 66. 847. Mai 1944. Stamford, Conn., Amer. Cyanamid Co.) LEHWALD. D 182

Jerry Donohue, George L. Humphrey und Verner Schomaker, *Die Struktur des Spiropentans*. Dem von MURRAY u. STEVENSON (C. 1946. II. 2156) als Pentaerythrylbromid mit Zn-Staub hergestellten u. untersuchten KW-stoff war auf Grund der Darst. des RAMAN-Spektr. u. seiner chem. Eigg. die Spiropentanstruktur zugewiesen worden. Vff. bestätigen diese Zuordnung durch Elektronenbeugungsaufnahmen. Andere ebenfalls mögliche Strukturen konnten ausgeschlossen werden. Die Dimensionen des Mol. (vgl. Formel) ergaben sich auf Grund dieser Aufnahmen zu C—H = 1,08 Å (angenommen), C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub> = 1,48 ± 0,03 Å, C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub> = 1,51 ± 0,04 Å, ∠ C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>C<sub>1</sub> = 61,5 ± 2°, ∠ HCH = 120 ± 8°. (J. Amer. chem. Soc. 67. 332—35. Febr. 1945. Pasadena, Calif. Inst. of Technol., Gates and Crellin Labors.) GRALHEER. D 182



**Paul Rumpf**, *Die auf einfache Bindungen verallgemeinerte Mesomerie: Einfluß der Hyperkonjugation auf den Verlauf einiger chemischer Reaktionen*. Vf. behauptet, daß die Hyperkonjugation der C-H-Bindung ( $C^{(+)} \dots H^{(-)}$ ) einen wesentlichen Einfl. auf die physikal. u. chem. Eig. der organ. u. anorgan. Verb. ausübt u. diese den allg. Gesetzen der Mesomerie gehorcht. Er erläutert dies an einigen Beispielen. Z. B. führt er die größere Säurestärke der Ameisensäure ( $K = 2 \cdot 10^{-4}$ ) gegenüber der der Essigsäure ( $K = 2 \cdot 10^{-5}$ ) darauf zurück, daß auf Grund der Hyperkonjugation der C-H-Bindung sich bei ersterer die mesomere Grenzform  $H^{(-)} \dots C(=O^{(+)}) (-O^{(-)})$  ausbilden kann, die die Dissoziation der O-H-Bindung begünstigt, während sich bei letzterer nur die Grenzform  $CH_2 = C(-O^{(-)})_2$  ausbilden kann, die die Dissoziation erniedrigt. In ähnlicher Form werden als weitere Beispiele  $H_3PO_4$ , die Chlorbuttersäuren, Formaldehyd, Chloral u. die Einw. von  $CH_2N_2$  auf einige Aldehyde abgehandelt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 655—58. Nov./Dez. 1946. Paris, Univ., Inst. de Chim.) LEHWALD. D 182

**Maria Brandstätter**, *Mischkristallbildung bei 2.4-Dinitrophenylhydrazonen*. Mit Hilfe der Mikrothermoanalyse wird eine große Neigung der 2.4-Dinitrophenylhydrazone zu Mischkristallbildung festgestellt. Von 11 untersuchten Hydrazonen verschied. Aldehyde u. Ketone sind 8 an der Bldg. vollständiger Mischkristallreihen beteiligt. Die Unters. der Einzelverb. ergibt in 5 Fällen Di- oder Polymorphie. Die 2.4-Dinitrophenylhydrazone des Methyläthyl-, Methylpropyl-, Methylbutyl-, Methylisobutyl- u. Äthylpropylketons sind alle untereinander lückenlos mischbar. Die meisten Mischkristallreihen folgen dem Typus I nach ROOZEBOOM, in 2 Fällen liegt ein schwach ausgeprägtes Minimum vor. Eine bes. Art von Mischkristallbildung besteht zwischen Methyläthylketon- u. Methylbutylketon-2.4-dinitrophenylhydrazon. Die beiden Verb. bilden eine Schmelzkurve mit einem Maximum u. einem Minimum. Propionaldehyd-, Butyraldehyd- u. Isobutyraldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon zeigen neben vollständiger Mischbarkeit auch isodimorphe Mischkristallbildung. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 32. 33—48. 1944. Innsbruck, Univ., Pharmakognost. Inst.) WESLY. D 190

**Maria Brandstätter**, *Zur Polymorphie der Pikrinsäure*. Pikrinsäure weist neben den 2 bereits bekannten Formen mit den FF. 122,5 u. 75° noch eine weitere Form mit dem F. 101° auf. Sie bildet sich nur in Berührung mit der ihr isomorphen stabilen Styphninsäure. Das unter dem Mikroskop aufgenommene Zustandsdiagramm läßt ein Eutektikum erkennen, das bei 109° u. 20% Styphninsäure liegt; es zeigt die vorliegende Isodimorphie unter Bldg. eines Typus V nach ROOZEBOOM. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. 25—27. 24/10. 1946.) WESLY. D 190

**S. H. Bauer** und **J. M. Hastings**, *Die Strukturen von Dimethylborfluorid und Methylbordiäfluorid*. Aus Elektronenbeugungsunters. wurden die Mol.-Strukturen von Dimethylborfluorid  $B(CH_3)_2F$  u. von Methylbordiäfluorid  $B(CH_3)F_2$  ermittelt. Beide Moll. sind eben.  $B(CH_3)_2F$  hat  $B-F = 1,29 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $B-C = 1,55 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $C-F = 2,48 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $C-H = 1,09 \text{ \AA}$ , Winkel  $CBF = 121,5^\circ$ .  $B(CH_3)F_2$  hat  $B-F = 1,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $B-C = 1,60 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $C-F = 2,53 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $C-H = 1,09 \text{ \AA}$ , Winkel  $CBF = 121^\circ$ . (J. Amer. chem. Soc. 64. 2686—91. Nov. 1942. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Dep. of Chem.) FORCHE. D 195

**L. H. Jensen** und **E. C. Lingafelter**, *Röntgenkristallographische Daten für Natrium-1-Decansulfonathemihydrat*. (Vgl. C. 1945. II. 773.) Für das aus Dioxan mit 15% W. in rhomb. Platten rekr. *Na-1-Decansulfonathemihydrat*,  $2 \cdot C_{10}H_{21}SO_3Na \cdot H_2O$ , wurden die folgenden röntgenkristallograph. Daten ermittelt:  $a_0 = 6,82$ ,  $b_0 = 15,36$ ,  $c_0 = 25,69$ ,  $\beta = 90^\circ 45'$ .  $a_0/b_0 = 0,4440$ ,  $a/b = 0,4402$ ; D. 1,261  $g/cm^3$ . Die Kristallstruktur ist demnach ident. mit denen früher untersuchter Hemihydrate (vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1729.) (J. Amer. chem. Soc. 68. 2730. Dez. 1946. Seattle, Wash., Univ.) LEHWALD. D 195

**L. Bateman** und **G. A. Jeffrey**, *Die Struktur von Polyisoprenen*. 4. Mitt. *Doppelbindungswechselwirkung in gewissen carbalkoxy-substituierten 1.5-Dienen*. (3. vgl. C. 1945. II. 470.) Der auffallende Mangel an olefin. Rk.-Fähigkeit u. die Fähigkeit zur Cyclisierung des Methyl- u. Äthylesters der  $\Delta^{1,5}$ -Hexadien-1.1.3.3.4.4.6.6-octacarbonsäure (I) wurde von INGOLD, PAREKH u. SHOPPEE (C. 1936. I. 4703) auf Ring-Ketten-Isomerie zurückgeführt. Eine Neuunters. dieser u. verwandter Verb. wurde von den Vf. durchgeführt unter Verwendung von Röntgenstrahlenmethoden, u. es wird gezeigt, daß die Kristallstruktur des Methylresters mit der eiskonfiguration unvereinbar ist, die für solche Zwischenraum-Doppelbindungs-sättigung erforderlich ist. Eine Zerstörung eines mesomeren Syst. durch Kristalli-



sation aus Lsg. ist unwahrscheinlich, u. da eine frühere Formulierung (GUTHZEIT u. HARTMANN, J. prakt. Chem. 81. [1910.] 329.), die Bicyclobutanstruktur annahm, aus chem. Gründen verworfen wird, ist es notwendig, eine neue Interpretation der anomalen Rk.-Fähigkeit zu suchen. Vff. nehmen an, daß durch das ganze Mol. laufend Hyperkonjugation vorliegt u. diskutieren dies allg. für 1.5-Diene. — Für die beschriebenen Unterrs. stellten Vff. nach bekannten Methoden folgende Verb. her, für die teilweise andere physikal. Daten gefunden wurden, als INGOLD, PAREKH u. SHOPPEE angegeben haben:  $\alpha,\gamma$ -Dicarbomethoxyglutaconsäuremethylester (II): F. 50 bis 51°, trikline Kristalle mit den Zeldimensionen  $a = 12,26$ ,  $b = 8,79$ ,  $c = 8,30$  Å,  $\alpha = 115^\circ$ ,  $\beta = 115^\circ$ ,  $\gamma = 113^\circ$ ,  $V = 666$  Å<sup>3</sup>. D. 1,38. — Octamethylester der I: F. 141°, monokline Prismen,  $a = 10,39$ ,  $b = 14,60$ ,  $c = 8,37$  Å,  $\beta = 103,5^\circ$ ,  $V = 1234$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/a, D. 1,48. — Octäthylester der I: F. 86°, triklin,  $a = 12,24$ ,  $b = 8,72$ ,  $c = 8,72$  Å,  $\alpha = 97,5^\circ$ ,  $\beta = 104,5^\circ$ ,  $\gamma = 107,5^\circ$ ,  $V = 855$  Å<sup>3</sup>, D. 1,275, Raumgruppe PI. — 1.3.3.4.4.6-Hexamethylester von I: 1) wasserfreie Form: F. 225—226° (Zers.), monokline Platten mit  $a = 18,4$ ,  $b = 8,55$ ,  $c = 14,3$  Å,  $\beta = 92^\circ$ ,  $V = 2248$  Å<sup>3</sup>, D. 1,55, Raumgruppe C 2/c. 2) instabile solvatisierte Form (aus Aceton): F. (nach dem Verlust des Lösungsm.) 225—226°,  $a = 23,00$ ,  $b = 8,05$ ,  $c = 16,75$  Å,  $\beta = 93^\circ$ ,  $V = 3100$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe C 2/c oder Cc, D. 1,35, 3) aus heißem W.: trikline Prismen,  $a = 10,01$ ,  $b = 8,24$ ,  $c = 8,20$  Å,  $\alpha = 118^\circ$ ,  $\beta = 109^\circ$ ,  $\gamma = 108^\circ$ ,  $V = 555$  Å<sup>3</sup>, D. 1,57. — 1.3.3.4.4.6-Hexäthylester von I: F. 191—193°, trikline Prismen,  $a = 11,07$ ,  $b = 8,92$ ,  $c = 8,55$  Å,  $\alpha = 119^\circ$ ,  $\beta = 106^\circ$ ,  $\gamma = 94^\circ$ ,  $V = 715$  Å<sup>3</sup>, D. 1,385. — Hexäthylester-1.6-disäurechlorid von I: F. 66,5—67°, monokline Prismen mit  $a = 27,86$ ,  $b = 8,73$ ,  $c = 12,96$  Å,  $\beta = 98,5^\circ$ ,  $V = 3117$  Å<sup>3</sup>, D. 1,355, Raumgruppe P 2/a. — Octamethylester der [2.2.4.4.5.5-Hexacarboxycyclopentyl-(1)]-malonsäure: F. 156°, monokline Prismen,  $a = 19,63$ ,  $b = 12,19$ ,  $c = 11,51$  Å,  $\beta = 109^\circ$ ,  $V = 2603$  Å<sup>3</sup>, D. 1,40, Raumgruppe C 2/c. — 4.4.5.5-Tetramethylester der [3-Oxy-2.4.4.5.5-pentacarboxycyclopentyl-(1)]-essigsäure (III): 1) wasserfreie Form: F. 248—250°, orthorhomb. Bipyramiden,  $a = 26,62$ ,  $b = 18,65$ ,  $c = 16,38$  Å;  $V = 7616$  Å<sup>3</sup>,  $n = 16$ , D. 1,47, b) hydratisierte Form aus W.: orthorhomb. Nadeln,  $a = 62,7$ ,  $b = 26,66$ ,  $c = 12,15$  Å,  $V = 20310$  Å<sup>3</sup>,  $n = 32$ , D. 1,47. — 4.4.5.5-Tetraäthylester von III: 1) wasserfreie Form aus Ae. oder Ligroin, F. 153—154°, orthorhomb. Pyramiden,  $a = 29,46$ ,  $b = 19,45$ ,  $c = 16,47$  Å,  $V = 94,37$  Å<sup>3</sup>,  $n = 16$ , D. 1,345; 2) Monohydrat aus W.: monokline Prismen,  $a = 19,08$ ,  $b = 15,61$ ,  $c = 8,80$  Å,  $\beta = 112^\circ$ ,  $V = 2430$  Å<sup>3</sup>,  $n = 4$ , D. 1,32, Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/a. — Dimeres von II: F. 222°, monokline Prismen,  $a = 11,00$ ,  $b = 14,18$ ,  $c = 8,13$  Å,  $\beta = 99,5^\circ$ ,  $V = 1250$  Å<sup>3</sup>,  $n = 2$ , D. 1,44, Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/n. — Dimeres des entsprechenden Äthylesters: 1) F. 103°, triklin,  $a = 11,81$ ,  $b = 9,49$ ,  $c = 9,37$  Å,  $\alpha = 111^\circ$ ,  $\beta = 111^\circ$ ,  $\gamma = 112,5^\circ$ ,  $V = 875$  Å<sup>3</sup>,  $n = 1$ , D. 1,25, Raumgruppe PI. 2) F. 86—87°, monokline Nadeln,  $a = 26,28$ ,  $b = 12,49$ ,  $c = 21,42$  Å,  $\beta = 101,5^\circ$ ,  $V = 6890$  Å<sup>3</sup>,  $n = 8$ , D. 1,27, Raumgruppe A 2/a. (J. chem. Soc. [London] 1945. 211—16. Jan./April Welwyn Garden City, Herts., Brit. Rubber Producers' Res. Assoc.) LANTZSCH. D 195

L. Bateman und H. P. Koch, Die Struktur von Polyisoprenen. 5. Mitt. Ultraviolettabsorptionsspektren von gewissen carbalkoxy-substituierten 1.5-Dienen und die Ladungs-Resonanzspektren von Glutaconsäureesterenolat-Ionen. (4. vgl. vorst. Ref.) UV-Absorptionsunterss. bestätigen die Schlußfolgerungen der 4. Mitt., daß beim Methyl- u. Äthylester der  $\Delta^{1,5}$ -Hexadien-1.1.3.3.4.4.6.6-octacarbonsäure weder in Lsg. noch im krist. Zustand Ring-Ketten-Isomerie vorliegt. Die Ergebnisse widersprechen nicht der Annahme einer Kettenhyperkonjugation in diesen Molekülen. Die starke Veränderung im Strukturtyp, die bei Addition von 1 Mol H<sub>2</sub> oder eines hydrolyt. Reagens auftritt, wird spektrograph. bestätigt. — Die Spektren des Methyl- u. Äthylesters u. der Na- u. Cu(II)-Salze der  $\alpha,\gamma$ -Dicarbomethoxyglutaconsäure wurden in verschied. Lösungsmm. gemessen u. das tautomere Verh. der Verb. mit dem anderer Ketoenole verglichen. Bes. interessant ist die intensive langwellige Absorptionsbande der Enolat-Ionen, die als Strukturanaloga der Cyaninfarbstoffe erkannt wurden, die ähnliche Ladungsresonanzspektren geben. — Ferner wird die gegenwärtig angenommene Struktur des 6-Äthoxy- $\alpha$ -pyron-3.5-dicarbonsäureäthylesters diskutiert. (J. chem. Soc. [London] 1945. 216—22. Jan./April.) LANTZSCH. D 195

Edward W. Hughes und Walter J. Moore, Die Kristallstruktur von  $\beta$ -Glycylglycin. Kristalle von Glycylglycin wurden aus W./n-Propylalkohol gezüchtet. Es fallen 3 Modifikationen an. Wegen der Kürze ihrer b-Achse wurde die nadelähnliche  $\beta$ -Form für die Unterrs. ausgewählt. Die Messungen wurden mit der CuK $\alpha$ -Strahlung

durchgeführt. Die Zellenlängen ergaben sich zu  $a = 17,89$ ,  $b = 4,62$  u.  $c = 17,06$  Å, wobei  $\beta = 125^{\circ}10'$  ist. Die Zelle enthält 8 Moleküle. Nach den Berechnungen ergibt sich folgende Projektionsformel. Die Übereinstimmung zwischen berechneten u. ermittelten Intensitäten ist gut, doch deuten kleine Diskrepanzen darauf hin, daß noch Fehler vorhanden sind. Bis auf das endständige N-Atom, das etwas aus der Ebene herausragt, ist das Molekül eben. Der endständige

N ist im n. NH...O-Abstand von 3 O-Atomen anderer Moll. umgeben, u. zwar von 2 Carboxyl-u. 1 Carbonyl-O. Der Imino-N bildet ebenfalls H-Brücken zu 1 Carboxyl-O eines benachbarten Moleküls. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2236—37. Sept. 1942. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates and Crellin Labor of Chem.) MARSSEN. D 195

**K. Banerjee, R. K. Sen und Ferdouse Khan, Extrareflexe und nichtradiale Schattenstriche bei Benzilkristallen.** An Benzilkristallen, die ans Ae.-Lsg. gewonnen waren, wurden von der Sekundärstruktur herrührende Extrareflexionen mit einem monochromasierten Primärstrahl n. zu den (10 $\bar{1}0$ )-Flächen untersucht. Weitere Aufnahmen wurden gewonnen nach gradweiser Drehung um eine zum Primärstrahl senkrechte Achse. Es wurde gefunden, daß eine ausgedehnte zweidimensionale Fehlordnung im Gitter auftritt in Flächen parallel zu den a-c-Flächen des reziproken Gitters, wobei die Fehlordnung längs Geraden parallel zu den a-Achsen des reziproken Gitters bes. stark ist. Letztere Bedingung läßt Doppelextrareflexe entstehen, die offenbar die gleiche Entstehungsursache haben wie die Tripel- u. Doppelextrareflexe bei Diamant erster Klasse. Diese linearen u. zweidimensionalen Fehlordnungen sind zu scharf, als daß sie mit den Extrareflexionen der FASEN-WALLER-BORN-Theorien verglichen werden könnten. (Proc. nat. Inst. Sci. India 11. 4—7. 31/3. 1945.) K. SCHUBERT. D 195

**A. Bonot, Prinzipielle Bemerkungen über die Trennung von Gemischen synergetischer Substanzen.** Bei Sättigungsgleichgewicht zwischen einer gemischten Phase u. einem Lösungsm. gehen die am leichtesten lösl. Stoffe am stärksten selektiv in Lsg. unter den Bedingungen maximaler Löslichkeit, während die weniger lösl. Stoffe im Nd. die stärkste Konz. haben bei den Bedingungen minimaler Löslichkeit. Die Bedingungen für die Trennung in einem gegebenen Fall, Funktionen der Größe der gelösten Fraktion (oder des Nd.), sind von 3 Hauptfaktoren abhängig: Zus. des Lösungsm., der Temp. u. dem Mengenverhältnis des Grundkörpers. — 9 Literaturangaben. (Bull. Soc. Chim. biol. 25. 297—301. Juli/Sept. 1943. Paris, Fac. des Sci., Labor. de Physiol. gén.)

WELTZIEN. D 221

**Ferdinand G. Brickwedde, Morris Moskow und John G. Aston, Die Gleichgewichtskonstanten einiger bei der Herstellung von Butadien-(1,3) vorkommender Reaktionen.** Es werden die thermodynam. Funktionen von Butadien, Benzol, Cyclohexan, Äthan, Äthen, Äthanol, W., C (Graphit), H<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> in Tabellen wiedergegeben, auf Grund welcher Daten die Gleichgewichtskonstanten von Rkk., wie sie für die Herst. von Butadien von Interesse sind, berechnet wurden. Weiter werden Crack-Rkk. eingehend behandelt. (J. Res. nat. Bur. Standards 37. 263—79. Nov. 1946. Nat. Bureau of Standards, Dep. of Commerce.) NOWOTNY. D 221

**John Griswold und J. A. Dinwiddie, Analyse des ternären Systems Äthanol-Methanol-Wasser.** Durch Messen einer 3. physikal. Konstante wurden bisherige Methoden genauer gestaltet. Aus einem Diagramm (s. Orig.) wird aus dem auf 0,1° genauen Kp. (COTTRELL-App.; korr. für 700 Torr) u. dem Verhältnis von  $n_D^{25}$  u.  $D_4^{25}$  (ABBE-Refraktometer bzw. Pyknometer) der Geh. an A. u. W. abgelesen (Methanol aus Differenz zu 100%). (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 299—300. 15/4. 1942. Austin, Tex., Univ.) BLUMRICH. D 221

**R. K. Barua, Untersuchungen einiger binärer Systeme von organischen Verbindungen.** Vf. untersucht die Abhängigkeit von Brechungsexponent u. Konz. einiger Gemische von Säureketonen u. Säureestern: Trichloressigsäure-Aceton, Essigsäure-Acetophenon, Propionsäure-Aceton, n-Buttersäure-Aceton, Trichloressigsäure-Benzoesäureäthylester, Essigsäure-Benzoesäureäthylester, Essigsäure-Essigsäureäthylester. Mit Ausnahme von dem Syst. Essigsäure-Aceton sind alle Brechungsindexkonz.-Kurven deutlich nach der Konz.-Achse geneigt. Dies schreiben Vf. der Tatsache zu, daß die Systeme nicht der Mischungsregel folgen u. daß sich hier höchstwahrscheinlich intermediäre Komplexe bilden. Ähnliche



Beobachtungen wurden von ANSOW (1926) gemacht. (J. Indian chem. Soc. 21. 331 bis 332. Okt. 1944. Gauhati, Coll., Dep. of Chem. Cotton, Phys.-Chem. Labor.)  
H. G. SCHÄFER. D 221

Emanuel Gonick und James W. McBain, *Isotrope und anisotrope flüssige Phasen in dem System Hexanolaminoleat-Wasser*. Vff. untersuchen das Syst. 4-Methyl-4-aminopentanol-(2)-oleat (I)-Wasser hinsichtlich der in ihm auftretenden Anisotropie. I schmilzt bei 58° zu einer isotropen Flüssigkeit. Auch die Lsg. aus I mit 3—4% W. ist isotrop, jedoch befindet sich zwischen dieser Lsg. u. Lsgg. mit hohem Wassergeh., die ebenfalls isotrop sind, ein anisotropes Gebiet. Die anisotrope Phase besitzt 2 Temp.-Maxima bei 156° u. 183°. Das gesamte Phasendiagramm I-W. wird gegeben. Ferner wird festgestellt, daß die elektr. Leitfähigkeit der isotropen Phase geringfügig größer ist als die der anisotropen. — Vff. nehmen in beiden Phasen Micellen an, jedoch sollen diese in der anisotropen Phase parallel orientiert sein, in der isotropen dagegen nicht. (J. Amer. chem. Soc. 68. 683—85. April 1946. Stanford, Univ., Dep. of Chem.)  
KLEINWÄCHTER. D 221

A. W. Ralston, Charles W. Hoerr und Everett J. Hoffman, *Untersuchungen hochmolekularer aliphatischer Amine und ihrer Salze*. 7. Mitt. *Die Systeme Octylamin-, Dodecylamin- und Octadecylamin-Wasser*. (6. vgl. C. 1944. II. 523.) Das Verh. der aus den entsprechenden Nitrilen durch Hydrierung erhaltenen Amine, Octylamin (F. —1°, Kp.<sub>4</sub> 46,5°), Dodecylamin (F. 28°, Kp.<sub>1</sub> 81,4°) u. Octadecylamin (F. 52°, Kp. 153,2°) wird bei verschied. Temp. durch visuelle Best. der Phasen, durch Trennen der ausgebildeten Phasen u. Best. des Amingeh. durch Titration, durch Ermittlung der Umwandlungspunkte bei den Abkühlungskurven u. durch mkr. Unters. der einzelnen Phasen mit monochromat. Licht ermittelt u. die Ergebnisse in [abgebildeten] Diagrammen zusammengestellt. Danach bildet Octylamin Hydrate der Zus. (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O (Zers. —5°) u. C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (F. 135,6°), Dodecylamin Hydrate der Zus. (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O (Zers. 24,4°), C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NH<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (F. 36,5°), C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NH<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (Zers. 48°) u. Octadecylamin Hydrate der Zus. (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (Zers. 50,5°) u. C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>NH<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (Zers. 64°). Mit wachsendem Mol.-Gew. nimmt der Hydratisierungsgrad der Amine ab. Die weniger hydratisierten Addukte neigen zu besseren Kristallformen als die höher hydratisierten. Die Hydrate der niederen Amine sind leichter lösl. als die der höheren. Beim Schmelzen durchlaufen die stärker hydratisierten Addukte einen oder mehrere mesomorphe Zustände. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1516—23. Juli 1942. Chicago, Ill., Armour & Co.)  
LEHWALD. D 221

E. Roger Washburn, Charles E. Brockway, C. Loren Graham und Philip Deming, *Die ternären Systeme zwischen Cyclohexan, Wasser und Isopropanol bzw. n-Propanol*. In Ergänzung zu den zahlreichen ähnlichen früheren Unters. (vgl. C. 1941. I. 758 u. früher) werden die Löslichkeitsverhältnisse der Systeme Cyclohexan-W.-Isopropanol bei 35° bzw. Cyclohexan-W.-n-Propanol bei 25° ermittelt. Die Ergebnisse werden tabellar. u. graph. wiedergegeben. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1886—88. Aug. 1942. Lincoln, Nebr., Univ., Avery Labor. of Chem.)  
LEHWALD. D 221

Harold Simmons Booth und John Harper Walkup, *Systeme mit Bortrifluorid*. 3. Mitt. (Vgl. C. 1946. II. 1698.) Es wurden durch Best. der Misch-F.-Diagramme die Systeme von chloriertem u. fluoriertem Methan u. BF<sub>3</sub> auf Mischbarkeit u. Bldg. von Additionsverbb. untersucht. CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> ist nicht mit BF<sub>3</sub> mischbar. — BF<sub>3</sub> löst sich in CClF<sub>3</sub> (F. —181,6°) bis zu 20 Mol.-% bei —130,5°, CClF<sub>3</sub> in BF<sub>3</sub> bei gleicher Temp. bis zu 10 Mol.-%. Bei erhöhter Temp. sind beide Verbb. ineinander mischbar. — BF<sub>3</sub> ist lösl. in CF<sub>4</sub> (F. —180,1°) zu 25 Mol.-%, CF<sub>4</sub> in BF<sub>3</sub> zu 15 Mol.-%. — PF<sub>3</sub> (F. —151,5°) bildet mit BF<sub>3</sub> ein Eutektikum bei —163,5° mit 21,5 Mol.-% BF<sub>3</sub>. — Das Gemisch POF<sub>3</sub> (F. —39,6°) — BF<sub>3</sub> konnte aus techn. Gründen nur bis zu einem Anteil von 42,73 Mol.-% BF<sub>3</sub> untersucht werden. Eutektikum mit 16,5 Mol.-% BF<sub>3</sub> bei —47,5°. — Das Gemisch BF<sub>3</sub> — PSF<sub>3</sub> (F. —148,5°) besitzt ein Eutektikum bei —152,1° mit 16% u. eine weitere schwache Inflexion bei —130,8° mit 82,5 Mol.-% BF<sub>3</sub>. Das Syst. SOF<sub>2</sub> (F. —129°) — BF<sub>3</sub> hat Eutektika bei —145,9° (mit 34 Mol.-% BF<sub>3</sub>) u. —145,4° (mit 68,5 Mol.-% BF<sub>3</sub>) u. außerdem besteht eine Verb. SOF<sub>2</sub> · BF<sub>3</sub> mit F. —140,8°. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2334—39. Dez. 1943. Cleveland, Ohio, Western Reserve Univ., Morley Chem. Labor.)  
LEHWALD. D 223

F. T. Wall und F. W. Banes, *Assoziation einiger organischer Säuren in Benzollösung*. Unter Annahme der Gültigkeit des RAOULTSchen Gesetzes wurden die Assoziationen (Dimerisierungen) von Benzoe- (I), o- (II) u. m-Tolylsäure (III) in

Bzl. durch indirekte Best. der Dampfdruckerniedrigung gemessen, wobei als unassoziierte Standardvergleichsverb. Phenanthren verwendet wurde. Die geringere Assoziation von II wird auf ster. Behinderung der Methylgruppen in o-Stellung zurückgeführt. Durch Best. der Dissoziationskonstanten K der Dimeren bei 32, 43 u. 52° konnten ebenfalls die Dissoziationswärmen der Dimeren,  $\Delta H$ , berechnet werden. — I:  $\log K = 3,383 - 1841/T (\pm 0,4\%)$ ;  $\Delta H = 8420 \pm 400$  cal. — II:  $\log K = 3,533 - 1836/T (\pm 0,3\%)$ ;  $\Delta H = 8400 \pm 200$  cal. — III:  $\log K = 4,056 - 2063/T (\pm 0,3\%)$ ;  $\Delta H = 9440 \pm 200$  cal. (J. Amer. chem. Soc. 67. 898—99. 7/6. 1945. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) LEHWALD. D 223

E. E. Nelson und W. S. Bonnell, *Die Löslichkeit von Wasserstoff in n-Butan*. Die Löslichkeit von H<sub>2</sub> in n-Butan bei 23,9, 82,2 u. 115,6° bei Drücken von 0—100 at wird gemessen. Diese nimmt bei Drücken unterhalb von 30 at mit steigender Temp. ab, ist bei 30—40 at fast temperaturunabhängig u. nimmt oberhalb von 40 at mit steigender Temp. zu. Bei einem H<sub>2</sub>-Geh. von über 3 Mol.-% im n-Butan durchlaufen die Sättigungskurven (Kurven beginnender Blasenbildg. bei gleicher Konz.) im P-T-Diagramm ein Minimum. Bei der isobaren Erwärmung einer solchen Lsg. wird daher bei Temp., die weit unterhalb des krit. Punktes der Mischungen liegen, ein Gebiet isobarer, rückläufiger Kondensation durchschritten. Da bereits KAY (C. 1946. II. 326.) ein ähnliches Verh. für das Syst. H<sub>2</sub>-Naphtha festgestellt hat, kann angenommen werden, daß diese Erscheinung für alle Mischungen zwischen Fl. u. wenig lösl. Gasen charakterist. ist. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 204 bis 206. Febr. 1943. Pittsburgh, Pa., Gulf Res. and Dev. Co.) LEHWALD. D 224

H. Milton Woodburn, Keith Smith und Hyman Tetewsky, *Kritische Lösungsverfahren in den Systemen Paraffin-Nitrobenzol und Paraffin- $\beta,\beta'$ -Dichloräthyläther*. Vff. best. die krit. Lsg.-Temp. einiger Paraffin-KW-stoffe (I) mit Nitrobenzol bzw.  $\beta,\beta'$ -Dichloräthyläther (Chlorex). Als I wurden einige n-Paraffine sowie 2-Methylpentan, 2,2-Dimethylbutan, 2,2,3-Trimethylbutan u. 2,2,4-Trimethylpentan verwendet. Die benutzte App. wird beschrieben. Die ermittelten krit. Lsg.-Temp. werden als Nitrobenzolkpunkt (NP) bzw. Chlorexpunkt (ChP) bezeichnet. Im Gegensatz zu dem allg. bekannten Anilinpunkt können der NP u. ChP nicht beim Mischungsverhältnis 1 : 1 Vol. ermittelt werden. In der Reihe der n-Paraffine (4—16 C) ergab die Differenz Anilinpunkt (NP) eine ansteigende, Anilinpunkt (ChP) eine fallende Kurve. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 588—90. 1944. Buffalo, N. Y., Univ.) GERHARD GÜNTHER. D 224

Thomas S. Logan, *Der Einfluß von KCl, NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf die Wasserlöslichkeit von Acetanilid*. Zur Gewinnung eines Einblicks in den Aussalzungsproß organ. Verb. aus wss. Lsgg. durch starke Elektrolyte wird die Löslichkeit von Acetanilid in wss. Lsgg. von NaCl, KCl u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Ionenstärken von 0,05—4,0 u. Temp. von 0—60° gemessen. Die Ergebnisse werden in Form der modifizierten SETSCHENOW-Gleichung,  $\log S_0/S = k \cdot \mu$  (S<sub>0</sub> u. S = Löslichkeit in W. u. Salzlsg.;  $\mu$  = Ionenstärke), als Diagramm zwischen  $\log S_0/S - k\mu$  gegen  $\mu$  wiedergegeben u. lassen erkennen, daß die Aussalzkonstante k mit steigender Temp. geringfügig abnimmt. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1660—61. Aug. 1946. Davidson, N. C., Davidson Coll., Dep. of Chem.) LEHWALD. D 224

Kenzie Nozaki und Paul D. Bartlett, *Die Kinetik der Zersetzung von Benzoylperoxyd in Lösungsmitteln*. I. Mitt. Vff. untersuchen die Zers.-Geschwindigkeit von Benzoylperoxyd (I), die Hemmung der Rk. in (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O durch O<sub>2</sub>, Luft, Hydrochinon, p-4-Butylcatechin, m-Dinitrobenzol u. Pikrinsäure, u. die Beschleunigung in Bzl. bei 79,8° durch Penta- u. Hexaphenyläthan u. bes. durch Tetraphenylhydrazin auf Grund der Aminnatur u. der Bldg. freier Radikale. Durch Best. des aus NaJ freigemachten J<sub>2</sub> wird die Zers. von I bei 79,8° ermittelt in Tetrachloräthan, CCl<sub>4</sub>, Cyclohexan, Methylbenzoat, Anisol, Chlf., Äthylbenzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, Bzl., Toluol, Allylacetat, Styrol, Cumol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>J, CS<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br, tert.-Butylbenzol, Aceton, Maleinsäureanhydrid, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, Allylbromid, Essigsäureanhydrid, Cyclohexan, Äthylacetat, Essigsäure, Pyridin, Dioxan, Ae., A. u. m-Kresol. Mit Anilin, Triäthylamin u. a. traten Explosionen auf. Neben spontaner unimol. Zers. traten vorwiegend in aliph. Lösungsm. u. bei niedriger Temp. Ketten-Rkk. 3./2. u. 2. Ordnung auf, die weitgehend die Variation der Zers.-Geschwindigkeiten in verschied. Lösungsm. verursachen. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1686—92. Sept. 1946. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Converse Mem. Labor.) DU MONT. D 224

W. E. Cass, *Kinetik der Zersetzung von Benzoylperoxyd in verschiedenen Lösungsmitteln*. Vff. best. in verschied. Lösungsm. (Bzl. u. Homologe, Chlor-, Nitro-



benzol, Anisol, Phenetol, Chlf., CCl<sub>4</sub>, Äthylenchlorid, Aceton, Ae., Diäthylcellosolve, Eisessig, Essigester u. Butyraldehyd sowie Dioxan) die Zers. von Benzoylperoxyd. Er arbeitet mit ca. 0,2 mol. Lsgg. bei  $30 \pm 0,2^\circ$  unter Luftabschluß. Vf. stellt fest, daß bei der Zers. beträchtliche Unterschiede in der Ordnung u. Geschwindigkeit der Rk. auftreten. Im allg. fand er bei Verwendung von arom. KW-stoffen die niedrigste Rk.-Ordnung u. kleinste Geschwindigkeitskonstante. Im Gegensatz hierzu war die Zers.-Geschwindigkeit in Dioxan, Diäthylcellosolve u. Ae. im Vgl. zu den arom. KW-stoffen groß. Vf. zeigte, daß letztere durch Inhibitoren (O<sub>2</sub>, Chinon, Hydrochinon, Methylacrolein, Styrol) gehemmt werden kann. Unter der Voraussetzung, daß die Rk. über freie Radikale verläuft u. eine Kettenrk. darstellt, wurde die Geschwindigkeitskonstante u. die Rk.-Ordnung abgeleitet. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1976—82. Okt. 1946. Schenectady, General Electric Co.)

HANS ZIMMER. D 224

R. P. Chapman, P. R. Averell und R. R. Harris, *Löslichkeit von Melamin in Wasser*. Vff. bestimmen die Löslichkeit von Melamin (I) in W. mit einer App. nach WALTON-JUDD im Temp.-Bereich 19,9 bis 99,0°. Das Gleichgewicht wurde jeweils aus über- u. unterschätt. Lsg. erhalten. Die Löslichkeit folgt der Gleichung:  $\log \text{Löslichkeit in g I/100 g W.} = -1642/T + 5,101$ . Bei Temp. über 83,5° treten geringe Abweichungen auf. Die Löslichkeit, auf 0° extrapoliert, beträgt 0,12 g I/100 g W. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 137—38. Febr. 1943. Stamford, Conn., American Cyanamid Co.)

MOSLÉ. D 224

P. W. Selwood und Ralph F. Preckel, *Die Disproportionierung von o-Tolyldiphenylmethyl*. Die wie früher (C. 1942. II. 1108) durchgeführten magnet. Unters. über die Disproportionierung von o-Tolyldiphenylmethyl beweisen eine Rk. 2. Ordnung mit Geschwindigkeitskonstanten von 0,377 bei 80° u. 0,730 bei 95°, aus denen die Aktivierungsenergie von 11,4 kcal/Radikal errechnet wird. Bei der spektroskop. Verfolgung des Rk.-Verlaufes wird das Verschwinden verschied. Absorptionsbanden im blauen Gebiet festgestellt, während intensive Banden im orange- u. rotgefärbten Bereich unverändert bleiben. Das Spektr. ist vor der Disproportionierung temperaturabhängig, nachher nicht mehr. Ebullioskop. Unters. zeigen eine Verdoppelung des scheinbaren Mol.-Gew. während der Rk., die erheblich schneller erfolgt, als aus den magnet. Daten zu erwarten ist. Ein möglicher Rk.-Mechanismus wird angeführt. (J. Amer. chem. Soc. 65. 895—99. Mai 1943. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.)

LEHWALD. D 225

John D. Roberts, Wm. G. Young und S. Winstein, *Allylumlagerungen*. 13. Mitt. *Kinetik und Mechanismus der Umsetzung von Crotyl- und Methylvinylcarbinylchlorid in Acetate und Äther*. (12. vgl. C. 1943. II. 512.) Vff. berichten über die Kinetik der Umsetzung von Crotyl- u. Methylvinylcarbinylchlorid zu Äthyläthern u. Acetaten sowie über die Zus. der Rk.-Produkte. Die entstehenden Prodd. lassen die Zuordnung der Rk. zu einem Rk.-Typ zu. Verläuft die Rk. bimol. (S<sub>N</sub> 2), dann werden nur n. Prodd. gebildet, bei denen also die Cl-Gruppe durch Äthoxyd- oder Acetationen ersetzt ist, während man dem Typ S<sub>N</sub> 1 eine Mischung von Isomeren entsteht, u. zwar die gleiche Mischung bei beiden Ausgangsisomeren. Durch Wahl der Rk.-Bedingungen kann man eine Rk. nach S<sub>N</sub> 1 bzw. S<sub>N</sub> 2 lenken. So ist es z. B. möglich, die Butenylhalogenide in die entsprechenden reinen Acetate oder Äthyläther zu überführen. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2157—64. Sept. 1942. Los Angeles, Calif., Harvard Univ., Chem. Labor.)

MARSEN. D 225

William G. Young und John D. Roberts, *Allyl-Umlagerungen*. 17. Mitt. *Addition von Butenyl-Grignard-Reagens an Diisopropylketon*. (16. vgl. J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 148; vgl. auch C. 1945. II. 1160 u. C. 1946. II. 1363 u. 1364.) Zum Unterschied von aliph. gesätt. GRIGNARD-Verbb. (vgl. WHITMORE u. GEORGE, J. Amer. chem. Soc. 64. [1943.] 1239), z. B. Isopropylmagnesiumbromid, reagieren Butenylmagnesiumhalogenide mit Diisopropylketon (I) zu einem Gemisch Doppelbindungen enthaltender Isomeren unter Eintritt einer sek. Gruppe in das Ketonmol.; mit Butenylmagnesiumbromid (II) werden daneben 15% Crotyldiisopropylcarbinol (III) erhalten. Butenylmagnesiumhalogenide sind die einzigen bekannten GRIGNARD-Verbb., mit denen eine sek. Gruppe in Diisopropylketon eingeführt werden kann. — Die Rk. von I mit II lieferte III, dessen Hydrierung ergab n-Butyldiisopropylcarbinol, Kp.<sub>50</sub> 121°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4479, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,859, Ozonolyse u. Hydrierung nach der Meth. von WHITMORE u. CHURCH (vgl. J. Amer. chem. Soc. 54. [1932.] 3710) führte zu Acetaldehyd u. β-β-Diisopropylacrolein, 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, F. 151—153°. Das Kohlenstoffgerüst des Hauptprod. wurde durch Hydrierung u. Abbau des resultierenden Alkohols ermittelt. Weitere Rk.-Prodd.

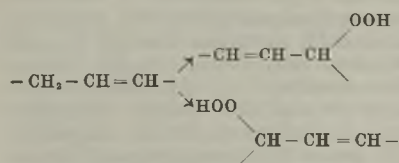
waren *Octadiene* u. *Undecenol* (IV). Butenylmagnesiumchlorid reagierte mit I zu IV, Kp. 115,4—115,8°,  $n_D^{20}$  1,4588—1,4607, daneben etwas III, nach Hydrierung *Diisopropyl-sek.-butylcarbinol*; Kp.<sub>50</sub> 119,7—120,0°,  $n_D^{20}$  1,4520. *Isopropyl-sek.-butylketon*, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O, Kp.<sub>50</sub> 65,5°,  $n_D^{20}$  1,4080, durch Oxydation vorst. Verb. mit Chromsäure, *2,4-Dinitrophenylhydraxon*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, F. 69—71°, aus A. gelbe Nadeln. (J. Amer. chem. Soc. 67. 319—21. Febr. 1945. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Chem.) BANKWITZ. D 225

**Peter P. Regna** und **B. P. Caldwell**, *Kinetik der Umlagerung von 2-Ketopolyoxysäuren*. Vff. untersuchen die Kinetik der Umlagerung von *2-Keto-d-gluconsäure* (I), *2-Keto-l-gulonsäure* (II), *2-Keto-d-galaktosäure* (III), *2-Keto-d-glucoheptonsäure* (IV) u. *2-Keto-d-galaktiheptonsäure* (V) in 12%ig. HCl bei 59,9° zu den diesen Säuren entsprechenden Ascorbinsäureanalogen (Rk. A). Letztere setzen sich dann unter Einw. der HCl zu Furfurolanalogen um (Rk. B), die im weiteren Verlauf polymerisieren. Die letzte Rk. wurde außer acht gelassen. Der Verlauf von Rk. A u. Rk. B wurde an Hand jodometr. Ascorbinsäuretitrationen verfolgt. Zuerst wurden die Geschwindigkeitskonstanten für Rk. B ( $k_2$ ), ausgehend von den Ascorbinsäureanalogen, bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstanten für Rk. A ( $k_1$ ) ergaben sich dann aus der Gesamtrk. unter Berücksichtigung der gefundenen  $k_2$ -Werte. Im einzelnen wurden folgende Werte für  $k_1$ ,  $k_2$  bei 59,9° u. die Aktivierungsenergie E erhalten: I ( $k_1 =$ ) 0,000566 (min.<sup>-1</sup>); (E =) 27,0; II 0,00253; 26,7; III 0,000654; 26,3; IV 0,000478; 28,0; V 0,000207; 27,7. *l-Ascorbinsäure* ( $k_2 =$ ) 0,000491 (min.<sup>-1</sup>); 23,9; *d-Araboascorbinsäure* 0,00162; 19,9; *d-Glucoascorbinsäure* 0,000920; 25,2; *d-Galactoascorbinsäure* 0,00329; 23,9. Sämtliche Rkk. waren infolge des großen HCl-Überschusses pseudomonomolekular. Der E für die jeweiligen Rkk. bei den untersuchten Verb. prakt. übereinstimmend, muß für alle Umlagerungen von 2 Ketopolyoxysäuren der gleiche Rk.-Mechanismus angenommen werden. Offensichtlich spielt aber die Konfiguration der C-Atome, die an der Rk. nicht direkt beteiligt sind, zusätzlich eine Rolle, da sonst die Unterschiede in  $k_1$  bei den vier untersuchten d-Säuren nicht so groß sein dürften.  $k_2$  ist bei den Ascorbinsäureanalogen größer, die an den C-Atomen 4 u. 5 cis-Konfiguration der H-Atome besitzen.

Versuche: *d-Araboascorbinsäure*, F. 168°, aus *2-Keto-d-gluconsäuremethyl-ester* nach MAURER u. SCHIEDT (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. [1933.] 1054.),  $[\alpha]_D^{20}$  —17,7°. *2-Keto-l-gulonsäure*, F. 170—171° nach REICHSTEIN u. GRÜSSNER (Helv. chim. Acta 17. [1934.] 311.),  $[\alpha]_D^{20}$  —48,8°. *l-Ascorbinsäure*, F. 191—192°, aus *2-Keto-l-gulonsäuremethyl-ester*, pulverisiertem Mg u. Oxalsäuredihydrat,  $[\alpha]_D^{20}$  + 23°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 246—50. Febr. 1944. Brooklyn, Polytechn. Inst., Dep. of Chem.) KLEINWÄCHTER. D 225

**M. P. Monceaux**, *Beitrag zur Untersuchung der langsamen Oxydation von Methan mit Luft bei atmosphärischem Druck*. Nach Verss. über den Verlauf der Oxydation von CH<sub>4</sub> durch Luft bei atmosphär. Druck wird die Rk. CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> = HCHO + H<sub>2</sub>O von der Verbrennung u. Konvertierung des CH<sub>4</sub> u. zahlreichen anderen sek. Rkk. überlagert. Die Verbrennung geht mit der Bldg. von CO einher. Die geringen Ausbeuten an HCHO lassen sich nur durch Zers. des HCHO erklären, dabei spielen die Schwankungen der O<sub>2</sub>-Konz. u. die Tempp. eine wesentliche Rolle. Nitrose Gase (NO<sub>2</sub>) wirken stark katalyt., NO hat keine katalyt. Wirkung. (Mém. Serv. chim. État 32. 253—98. 1945.) WESLY. D 225

**E. Harold Farmer** und **Donald A. Sutton**, *Verlauf der Autoxydationsreaktionen bei Polyisoprenen und verwandten Verbindungen*. 11. Mitt. *Doppelbindungsverchiebung während der Autoxydation eines Monoolefins*. (8. vgl. C. 1945. II. 1467.) Nach dem von den Vff. in der 7. Mitt. (C. 1945. I. 1348) aufgestellten Mechanismus der Autoxydation ungesätt. Verb. sollte sich auch bei Hydroperoxyden von Monoolefinen eine partielle Doppelbindungswanderung nach dem Schema nachweisen lassen. Zur Prüfung haben Vff. jetzt bei *1,2-Dimethylcyclohexen-(1)* (I) die Photooxydation durchgeführt, das gebildete Peroxydgemisch isoliert u. die



Konst. der Prodd. durch Hydrierung in Ggw. von Pd-Pt-Katalysatoren bestimmt. Erhalten wurde dabei ein Gemisch von *2,3-Dimethyl- u. 1,2-Dimethylcyclohexanolen*, die aus dem *1,2-Dimethylcyclohexen-1-hydroperoxyd-(3)* bzw. dem *1,2-Dimethylcyclohexen-2-hydroperoxyd-(1)* entstanden sein müssen. Die vorausgesagte Doppel-



bindungsverschiebung ist also in diesem Falle eingetreten, ein neuer Beweis für die Richtigkeit der von Vff. aufgestellten Theorie. — Möglichkeit anionotroper Umlagerungen während der durchgeführten Rkk. werden besprochen u. verworfen. Vff. weisen darauf hin, daß auch bei der SeO<sub>2</sub>-Oxydation von I (vgl. GUILLEMONAT, C. 1939. II. 614.) ähnliche Bindungsverschiebungen eintreten können. — Bei der Darst. von I durch Dest. von 1,2-Dimethylcyclohexanol-(1) in Ggw. von J<sub>2</sub> treten als Nebenprodd. auch 1,2-Dimethylcyclohexen-(3) u. 1-Methylen-2-methylcyclohexan auf; das zur Unters. benutzte I wurde daher über das feste Dibromid (aus A., F. 145—148°) gereinigt u. hatte dann Kp. 134° u. n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4616. — Das Hydroperoxydgemisch (II) aus I wurde durch Rk. von I in einem Quarzkolben mit O<sub>2</sub> bei 35° unter Belichtung erhalten, Kp.<sub>0,5</sub> 70—75°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4908. Best. des Peroxydgeh. colorimetr. nach BOLLAND u. Mitarbeiter (C. 1943. II. 2268.) ergab zu hohe, mit KJ nach DASTUR u. LEA (C. 1942. I. 1072.) zu niedrige Werte, beide waren vom Alter des Prod. abhängig. Eine Erklärung ist nicht gegeben. — Zum Vgl. mit dem bei der Hydrierung von II erhaltenen sek. Alkohol wurde 1,2-Dimethylcyclohexanol-(3) (III) auf folgendem Wege synthetisiert: Nitrierung von o-Xylol, Red. des 3-Nitro-o-Xylols, Umkochen des Amins zum Jodid u. Verseifung zu 2,3-Dimethylphenol (IV), aus Ligroin (Kp. 40—60°) F. 71—73°; schließlich Hydrierung von IV in Ggw. von RANEY-Ni bei 180° u. 100 atm. — III, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O, Kp.<sub>12</sub> 77—79°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4662.  $\alpha$ -Naphthylurethan, F. 138—140°, ident. mit dem Rk.-Prod. aus II. — Der bei der Hydrierung von II erhaltene tert. Alkohol wurde durch Dest. in Ggw. von J<sub>2</sub> in I übergeführt, war also 1,2-Dimethylcyclohexanol-(1). — Das schon früher erhaltene saure Prod., das aus II bzw. auch aus 1-Methylcyclohexen-(1)-hydroperoxyd-(5) bei Behandlung mit n NaOH entsteht, ist nach Spekt. u. Eigg. als 2-Methylcyclohexandion-(1,3), C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, F. 205—207° (A.), aufzufassen. (J. chem. Soc. [London.] 1946. 10—13. Jan. Welwyn Garden City, Herts., Brit. Rubber Prod. Res. Ass.)

KRESZE. D 225

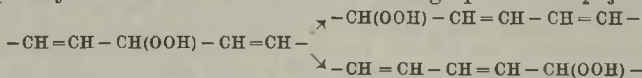
Wilhelm Treibs, Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren. 8. Mitt. Einfluß der Verdünnung. Monomere 1,2- und 1,4-Addition von Sauerstoff an die konjugierten Doppelbindungssysteme der Eläostearin- und Ricinensäureester. Autoxydative Spaltung der Säureketten. (7. vgl. C. 1943. I. 385.) Die Verfilmung des Holzöls (zu 75—85% aus dem Triglycerid der Eläostearinsäure (I) bestehend) beruht auf Dimerisierung von I durch Ausbildung eines Perdioxyansystems unter Einw. von Luft-O<sub>2</sub>. Voraussetzung sind Richtkräfte zwischen I-Ketten („Schwarmingbildung“, „Cybotaxis“), die bei steigender Verdünnung verringert werden, wodurch die Ausbildung monomerer Peroxyde begünstigt wird, wie Vff. durch Autoxydations-Verss. von Holzöl u. 1-Methylester in Aceton unter Zusatz von Autoxydationsbeschleunigern zeigen, wobei die Perdioxyanverb. ausfällt, während die niedermolekularen Peroxyde in Lsg. bleiben. Nach O<sub>2</sub>-Aufnahme wurde hydriert u. unveränderter Ausgangsester als Stearinsäureester abgeschieden. In der ersten Autoxydationsphase werden 2 Atome O je Estermolekül verbraucht. Der nichthydrierte, autoxydierte I-Ester zersetzt u. polymerisiert sich bei Vakuumdestillation. Im Destillat sind Aldehyde u. Azelainaldehydsäuremethylester (II) nachweisbar. Das Hydrierprod. des autoxydierten I-Esters besteht aus niederen Aldehyden, II, dem Glykolester C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> (III) u. in geringerer Menge einem Ester C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub> u. einem Peroxyd C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>. II entsteht aus monomerem 1,2-Peroxyd bzw. aus einem entsprechenden peroxyd. Anlagerungsprod. des Katalysators an I-Ester durch Sprengung der Kohlenstoffkette, der Ozonspaltung von Olefinen vergleichbar. III konnte als 1,4-Glykol des  $\beta$ , $\lambda$ -Dioxy-stearinsäuremethylesters identifiziert werden u. entsteht aus monomerem 1,4-Peroxyd des Autoxydationsprod., während monomeres 1,2-Peroxyd unter Einw. von Katalysatoren in aldehyd. Bruchstücke gespalten wird. Die Autoxydation des Ricinensäure-Esters erfolgt nach demselben Schema.

Versuche: Autoxydation des Eläostearinsäureesters: 1/10 Mol absorbiert in der 10fachen Menge wasserhaltigen Acetons bei Ggw. von 0,5 g Autoxydationsbeschleuniger (Sikkative u. reversible Persäure-Katalysatoren) in 36 Std. bei 20° 1850 cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>. Viscoser Rückstand. Aktiver H<sub>2</sub> (ZERWITINOFF) je Mol 1,317 Atome. — Hydrierung der autoxydierten I in Ggw. von 10%ig. Pd-Kohle: In 24 Std. 4900 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> aufgenommen unter Abtrennung des ausfallenden störenden Stearinsäuremethylesters u. dessen anschließender Regenerierung mit Methanol. Restlicher Ester aus Methanol-Lsg. des gesamten Acetonrückstandes bei 0°. — Glykol, C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> (III), F. 65°, aus dem nicht kristallisierten Methanolrückstand. — Gesätt. Oxyketoester, C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>, aus der Mutterlauge von III. — Azelainaldehydsäuremethylester, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kp. 145—147°, aus hydriertem, von Stearinsäureester befreitem Autoxydationsprod., rein über Bisulfittaddukt, D.<sup>15</sup> 0,977. Semicarbazon,

$C_{11}H_{21}O_3N_3$ , F. 107—108°, leicht lösl., krist. aus wenig Methanol u. Äther. — *Peroxyd*  $C_{19}H_{32}O_8$ , aus dem bräunlichen Sodaauszug des autoxydierten I, D.<sup>15</sup> 1,095, nach Ansäuern als viscoses Produkt. — Autoxydation des Ricinensäuremethylesters analog I. (Ber. dtsh. chem. Ges. 76. 670—75. 7/7. 1943. Freiburg i. Br. u. Miltitz, Privat-Labor. Dr. W. Treibs.) HABERDITZL. D 225

**Wilhelm Treibs**, *Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren*. 9. Mitt. *Über die Umsetzung der Peroxyde mit Bleitetraacetat und mit Hydroxylamin*. (8. vgl. vorst. Ref.) Zur Beantwortung der Frage, ob bei der Autoxydation der sauerstoffaktiven Säuren bzw. deren Ester Hydroperoxyde oder Äthylenperoxyde entstehen, werden auf Glasplatten verschied. Ester bei 15° verschied. stark der Einw. des Luft-O<sub>2</sub> unterworfen, nach der CRIEGERschen Meth. (vgl. C. 1939. II. 3980.) in Eisessig mit überschüssigem Pb-Tetraacetat oxydiert u. der hierbei entstehende O<sub>2</sub> gemessen (pro Mol —OOH entstehen  $\frac{1}{2}$  Mol O<sub>2</sub>). *Linolensäuremethylester* (I), der weniger als 1,5 O-Atome aufgenommen hat, entwickelt keinen O<sub>2</sub>, bei 2 Atomen O wurden 0,1 Mol, bei 3 Atomen 0,18 Mol O<sub>2</sub> entwickelt. Analog verhalten sich *Linol-* (II), *Lebertranheaxaen-* (III) u. *Eläostearinsäuremethylester* (IV). Die Oxydation ist also nicht an einer reaktionsfähigen Methylengruppe unter Bldg. von Hydroperoxyden, sondern zunächst unter Bldg. von Äthylenperoxyden erfolgt. — Die 24 std. Einw. von n/10 methanol. NH<sub>2</sub>OH auf die durch Luft voroxydierten Ester ergab bei der Rücktitration mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegen Methylorange oder Bromphenolblau Kurven, aus denen folgte, daß die Peroxidanzstufe von IV noch nicht mit NH<sub>2</sub>OH reagiert, der Verbrauch bei I, II u. III aber zunächst gleichmäßig ansteigt. Während bei II dann ein stetiger Abfall zu verzeichnen ist, findet bei I u. III bis zur Absorption von 3 bzw. 5 O-Atomen kein Mehrverbrauch an NH<sub>2</sub>OH u. dann wieder ein Anstieg statt. Der Gesamtverbrauch an NH<sub>2</sub>OH ist komplex u. wird durch die Abspaltung, Oximldg. u. Oxydation zu N<sub>2</sub> verursacht. Bei I, II u. III werden sich zu Beginn der Autoxydation prim. Peroxyde mit stark oxydierender Wrkg. bilden, die sich dann in die stabileren Äthylenperoxyde umwandeln. (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 69—71. 1944.) LEHWALD. D 225

**S. Bergström**, *Über die Autoxydation des Linolsäuremethylesters*. Die katalysatorfreie Autoxydation des Linolsäuremethylesters (I) wurde bei 37°, im allg. bis zur O<sub>2</sub>-Aufnahme von 0,2—0,3 Mol pro Mol I, verfolgt. Der aufgenommene O<sub>2</sub> konnte quantitativ als (jodometr. nach LEA bestimmbares) Peroxyd erfaßt werden. Gleichzeitig nahm die mol. Extinktion bei 232 m $\mu$  proportional der O<sub>2</sub>-Aufnahme zu. Mit N<sub>2</sub>-Sulfit konnte die Peroxydgruppe reduziert werden (4 Std. bei 40°), ohne daß die Absorption bei 232 m $\mu$  beeinflußt worden wäre. Diese Absorption entspricht einem konjugierten Dien, so daß also kein Doppelbindungsschwund bei der Autoxydation erfolgt ist. Demnach muß das prim. Autoxydationsprod. des I ein *Hydroperoxyd-Deriv.* sein. Dies ließ sich durch katalyt. Hydrierung (mit PtO<sub>3</sub>) von Autoxydationsprod. u. anschließende Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> belegen. Es wurden in vergleichbaren Mengen 9- u. 13-Oxystearinsäure isoliert. Es wird angenommen, daß primär Hydroperoxydbldg. an der von den Doppelbindungen flankierten CH<sub>2</sub>-Gruppe erfolgt, daß aber dann Umlagerung zu zwei isomeren Dienhydroperoxyden eintritt. Nach der Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> läßt sich eine



zusätzliche Absorptionsbande bei 277 m $\mu$  nachweisen, die einem konjugierten *Dienketon* zukommt, das durch Wasserabspaltung aus den Dienhydroperoxyden an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entstanden sein muß. Außerdem treten bei O<sub>2</sub>-Ggw. Polymerisationen an den prim. gebildeten Dienen ein. Ferner bilden sich von Anfang der Autoxydation an Peroxydgruppierungen (Brückenperoxyde?), die bei der katalyt. Hydrierung (mit Pt-Tetraacetat spaltbare)  $\alpha$ -Glykole liefern (ca. 20% der gesamten Peroxydgruppen). — Das „Kochen“ u. „Blasen“ des Leinöls (bei 120° in Ggw. kleiner Mengen eines „Trockners“) wird als autoxydative Dienldg. mit dem Ziel erhöhter Trockenbereitschaft gedeutet. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A. 21. Nr. 14. 1—18. 1945. Stockholm, Med. Nobelinst., Biochem. Abt.) FRANKE. D 225

**Alan Robertson und W. A. Waters**, *Einige Grundzüge der Autoxydation von Tetralin*. Die Autoxydation von Tetralin (I) bei 76° verläuft in zwei Rk.-Phasen: a) Bldg. von I-Hydroperoxyd, b) Zers. des I-Hydroperoxyds. Für die Bld. gilt ein Kettenmechanismus der folgenden Art:  $\text{>}\dot{C}H + O_2 \rightarrow \text{>}C\overset{H}{\underset{O}{\text{O}}}\cdot$  (A);  $\text{>}C\overset{H}{\underset{O}{\text{O}}}\cdot + \text{>}C\overset{H}{\underset{O}{\text{O}}}\cdot \rightarrow \text{>}C\overset{H}{\underset{O}{\text{O}}}\text{-OH} + \text{>}\dot{C}H$  (B). Die Katalysatoren der I-Autoxydation werden



in zwei Gruppen eingeteilt: 1. *Initialkatalysatoren*, die aus dem I-Mol ein H-Atom abtrennen u. zur Bldg. eines „ $\alpha$ -Tetralyl“-Radikals führen, das nach Gleichung A weiter reagiert; als derartige Katalysatoren wirken Stoffe, die selbst leicht unter Radikalbildung zerfallen, wie Benzoldiazoacetat, Dibenzoylperoxyd u. Pb-Tetraacetat, wobei es dann stets zur Rk.  $X^\circ + \text{>CH}_2 \rightarrow \text{XH} + \text{>CH}$  (C) kommt; 2. *Sekundärkatalysatoren*, wie Cu-, Fe- u. Co-Salze, die die Zers. des I-Hydroperoxyds beschleunigen u. dabei die stationäre Konz. an freiem OH-Radikal erhöhen, das möglicherweise nach  $\text{>CH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{>CH} + \text{H}_2\text{O}$  (D) in Rk.-Phase A, hauptsächlich aber in Phase B eingreift. Folgende Möglichkeiten werden hierfür diskutiert:  $\text{>C} \langle \overset{\text{H}}{\text{O}} - \text{OH} + \text{M}^+ \rightarrow \text{>C} \langle \overset{\text{H}}{\text{O}} - + \text{OH} + \text{M}^{++}$  (E);  $\text{OH} + \text{>C} \langle \overset{\text{H}}{\text{O}} - \text{OH} \rightarrow \text{>C} \langle \overset{\text{H}}{\text{O}} - \text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (F);  $\text{OH} + \text{>C} \langle \overset{\text{H}}{\text{O}} - \text{OH} \rightarrow \text{>C} \langle \text{O} - \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  (G);  $\text{>C} \langle \text{O} - \text{OH} \rightarrow \text{>C} = \text{O} + \text{OH}$  (H). E führt zum  $\alpha$ -Tetralol (als Anion), H zum Hauptreaktionsprod. *Tetralon*. Es wird angenommen, daß auch die nach E gebildete höherwertige Metallstufe unter erneuter Radikalbildung wieder red. werden kann, z. B. nach  $\text{M}^{++} + \text{>C} \langle \overset{\text{H}}{\text{O}} - \text{O} - \rightarrow \text{>C} \langle \overset{\text{H}}{\text{O}} - \text{O} + \text{M}^+$  (J). Es kommt schließlich zu einem Gleichgewicht von oxydierter u. red. Metallstufe u. zur Konstanz der relativen Konz. der akt. organ. Radikale. — Eine Reihe von *Alkoholen* (3%), z. B. Äthylenglykol, Benzyl-, n- u. tert.-Butyl-, Propyl- u. Allylalkohol, Cyclohexanol u. ä. hemmen die Autoxydation nach den Anfangsstadien nur wenig. Verschied. Rk.-Möglichkeiten werden diskutiert, so die Rk.  $\text{OH} + \text{ROH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{RO}^\circ$  (K) oder die mit J konkurrierende Rk.  $\text{ROH} + \text{>C} \langle \overset{\text{H}}{\text{O}} - \text{O} - \rightarrow \text{RO}^\circ + \text{>C} \langle \overset{\text{H}}{\text{O}} - \text{OH}$ . (Trans. Faraday Soc. 42. 201—10. 1946. Durham, Univ., Chem. Dep.)

FRANKE. D 225

**B. Young und H. A. Young**, *Absorption von Sauerstoff durch Glutathion in alkalischen Lösungen*. 1. Mitt. *Kinetik der Reaktion bei p<sub>H</sub> 9—11*. (Vgl. C. 1941. II. 2552.) Das Ausmaß der O<sub>2</sub>-Absorption durch *Glutathion* (I) im p<sub>H</sub>-Bereich 9—11 in Ggw. von CuSO<sub>4</sub> als Katalysator wurde in Abhängigkeit von CuSO<sub>4</sub>, I- u. O<sub>2</sub>-Konz. gemessen. Für die Kinetik der Rk. Mercaptan  $\rightarrow$  Disulfid wird eine Erklärung vorgeschlagen. Es wird angenommen, daß die Kettenrk. über ein peroxyd. Radikal des I verläuft. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2282—87. Okt. 1942. Davis, Calif., Univ., Coll. of Agric.)

GERHARD MÜLLER. D 225

**Ethel Silverblatt, A. L. Robinson und C. G. King**, *Die Kinetik der Reaktion zwischen Ascorbinsäure und Sauerstoff in Gegenwart von Kupferionen*. Es wurde in einer WARBURG-App. der O<sub>2</sub>-Verbrauch einer Ascorbinsäure (I)-Lsg. in Ggw. von verschied. CuSO<sub>4</sub>-Konz. bei durch Phosphatpuffer eingestellten p<sub>H</sub>-Werten von 6,3—3,0 bei 35° gemessen. Der Reaktionsabbruch erfolgte durch Zusatz von 4%ig. HPO<sub>3</sub> u. Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol nach BESOCY u. KING (J. biol. Chemistry 103. [1933.] 698). Es wurde hierbei festgestellt, daß der O<sub>2</sub>-Verbrauch größer ist, als zur Oxydation von I zu Dehydroascorbinsäure (II) erforderlich ist, u. zwar um so mehr, je kleiner der p<sub>H</sub>-Wert ist. Da jedoch aus II durch H<sub>2</sub>S-Red. I zu 96—100% rückgewonnen werden konnte, konnte die Erklärung der Erscheinung durch Weiteroxydation von II ausgeschlossen werden. Es konnte aber durch Abspaltung von J<sub>2</sub> aus KJ u. durch Oxydation von Fe<sup>++</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der Reaktionslg. nachgewiesen werden, das durch Zusatz von Leberkatalase zerstört wurde. Der Nachw. von I, II u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nebeneinander in der Reaktionslg. gelang durch partielle Oxydation von I in Ggw. von Cu<sup>++</sup> durch Luft, die Rk. wurde durch nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beendet u. die restliche I titrimetr. bestimmt. Nach Zusatz von übersättigter KJ u. etwas Ammonmolybdat u. Stärke wurde durch Rücknahme mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>J<sub>2</sub> bestimmt. Die Nebenrkk.  $\text{Cu}^{++} + \text{J}^- \rightarrow \text{Cu}^+ + \frac{1}{2} \text{J}_2$  mußte als Korrektur berücksichtigt werden (Einzelheiten vgl. Original). Die Rk. verläuft homogen, anderes Gefäßmaterial hatte keinen Einfl., Zusätze von Pyrexglaswolle erhöhten die Reaktionsgeschwindigkeit um 100%, wahrscheinlich durch H<sup>+</sup>-Adsorption u. damit durch Zunahme des p<sub>H</sub>-Wertes verursacht. Die pseudounimol. Geschwindigkeitskonstante *k*/Min. (berechnet aus der Differenz der in der Reaktionslg. vorhandenen I am Beginn u. nach der Zeit *t*) steigt mit wachsendem Cu<sup>++</sup>-Geh. linear an u. fällt mit wachsender I-Konz. parabolisch. Die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bldg. ist nicht äquimol. der II-Bldg.; sie nimmt mit wachsender Cu<sup>++</sup>- u. I-Konz. zu u. mit fallendem p<sub>H</sub>-Wert ab (Kurven vgl. Original). Im Gegensatz zu den Erkenntnissen von DEKKER u. DICKINSON (C. 1941. II. 327), die bei ihren Vers. während der Reaktionsdauer einen wachsenden *k*-Wert feststellten, nimmt dieser nur bei *k* = 0,12 Min.<sup>-1</sup> zu, ist aber bei den anderen Werten konstant. Für den Reaktionsmechanismus werden die Rkk.  $\text{Cu}^{++} + \text{H}_2\text{A}$  (I)

→ CuA + 2H<sup>+</sup>; CuA → Cu<sup>+</sup> + Zwischenprod.; Zwischenprod. + O<sub>2</sub> → II; Cu<sup>+</sup> + O<sub>2</sub> + H<sup>+</sup> → Cu<sup>++</sup> + HO<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> angenommen. (J. Amer. chem. Soc. 65. 137—41. Febr. 1943. Pittsburgh, Pa., Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. D 225

**Herman Pines und R. C. Wackher**, *Die Isomerisierung von Alkanen*. 4. Mitt. *Deuteriumaustausch bei der Isomerisierung von n-Butan*. (3. vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1642.) Zum weiteren Beweis des früher (vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 595 u. BLOCH u. Mitarbeiter, C. 1946. II. 1701) vermuteten Mechanismus über die Isomerisierung von n-Butan in Ggw. von HBr/AlBr<sub>3</sub> zu Isobutan u. umgekehrt, die, wie festgestellt wurde, nur in Ggw. von Spuren von Olefinen erfolgt, werden unter den gleichen Bedingungen die Rkk. mit 10 Br durchgeföhrt. Während bei 20std. Rk. von n-Butan bzw. Isobutan mit 10 Mol.-% DBr/AlBr<sub>3</sub> bei 25° keine Isomerisierung u. nur ein 6- bzw. 9,5 %ig. H/D-Austausch stattfindet, erfolgt in Ggw. von 0,1 Mol.-% Buten 40 %ig. Isomerisierung u. 92 %ig. H/D-Austausch. In Übereinstimmung mit dem l. c. aufgestellten Postulat nimmt Buten also an der Rk. teil. Verkürzung der Rk.-Zeit von 20 auf 7 Std. vermindert den H/D-Austausch nur auf 85 %. Zur weiteren Klärung des Isomerisierungsmechanismus wird das aus AlCl<sub>3</sub> u. D<sub>2</sub>O hergestellte Denteroxyaluminiumdibromid (DOAlBr<sub>2</sub>) als Katalysator verwendet. Bei 20, 24 u. 42std. Rk. beträgt die Ausbeute an Isobutan 3,7, 21 bzw. 21 %, es findet aber nur ein 4,3 (bei 20std. Rk.) bzw. 5,4 %ig. D-Austausch (bei 42std. Rk.) statt. Demzufolge dürften bei der Isomerisierung hier die Br-Atome eine Rolle spielen. Ein möglicher Rk.-Mechanismus wird angeführt (vgl. Orig.). (J. Amer. chem. Soc. 68. 2518—21. Dez. 1946. Chicago, Ill., Universal Oil Prod. Co.) LEHWALD. D 225

**Norman G. Brink, John F. Lane und Everett S. Wallis**, *Reaktionen organometallischer Verbindungen mit Alkylhalogeniden*. 1. Mitt. *Die Einwirkung von Äthyl-natrium auf (–)-2-Bromooctan*. Bei der Rk. von (–)-2-Bromooctan (I) mit NaC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bei –10° in Pentan entstanden *Octan*, *Octylen*, (–)-*3-Methylnonan* (II) u. *7,8-Dimethyltetradecan* (III) im Verhältnis 9 : 12 : 16 : 1. Dieser Vers. wurde zur Klärung eines früheren Vers. durchgeföhrt (vgl. J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 3838), nachdem bei der Einw. von Na auf (+)-2-Brombutan (IV) opt. inakt. 3,4-Dimethylhexan entstand. Eine Anzahl möglicher, während der Rk. stattfindender Zwischenrkk. wird angeführt u. diskutiert. Unter der Annahme, daß die Bldg. opt. inakt. Di-sek.-alkylkohlenwasserstoffe durch Einw. von aus Na-sek.-Alkylen entstandenen Carbanionen (deren d- u. l-Formen leicht ineinander umwandelbar sind) auf opt. akt. sek.-Halogenide mit wesentlich unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten erfolgt, wird für die Rk. von Na mit IV folgender Mechanismus entwickelt: 2 Na + sek.-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br → sek.-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Na + NaBr; sek.-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Na ⇌ Na + sek.-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>; 2 sek.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> → (sek.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> sowie C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>; für die Rk. von NaC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> mit I der Mechanismus: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>–</sup> + (–)-sek.-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Br → (–)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>) + Br<sup>–</sup> sowie C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> + Br<sup>–</sup>; (r)-sek.-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub><sup>–</sup> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br → r-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>) + Br<sup>–</sup> sowie C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Br<sup>–</sup>; 2 sek.-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Na ⇌ (2 Na + 2 sek.-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub><sup>–</sup>) → C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> sowie C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> + C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>.

Versuche: (+)-I, Kp.<sub>10</sub> 81—82°, aus (–)-Octanol-(2) nach SHRINER u. YOUNG (J. Amer. chem. Soc. 54 [1932] 1680); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 32,4°; 90% (Ausbeute). — (–)-I, Kp.<sub>18</sub> 78—79°, analog; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> – 30,7°. — Hg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Kp. 159—161°, aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgCl + HgCl<sub>2</sub>. — *Octen*, aus NaC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> [aus 14,3 g Na + 76,7 g Hg (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, NaHg, Hg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> in Pentan + 0,43 Mol (–)-I bei –10°, Erwärmen auf Raumtemp., Verdünnen mit W., Trennen der Schichten (in der wss. 0,380 Mol Br u. 3,04 g Na<sup>+</sup>); aus der organ. Schicht durch Abdampfen des Pentans. Zufügen von Ae. zu <sup>3</sup>/<sub>4</sub> der Lsg., Sättigen mit HCl bei 0°, Filtrieren, Abdampfen, Aufnehmen in Pentan, Filtrieren u. Rektifikation; 5,4 g. Ferner bei der Dest. 6,8 g *Octan*. Aus dem Destillerrückstand durch Aufnehmen in A. Zufügen von AgNO<sub>3</sub>, <sup>1</sup>/<sub>2</sub>std. Kochen, Filtrieren, Gießen in W. u. Ausziehen mit Pentan, Auswaschen, Abdampfen u. Dest. II, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, F. 66,8—167,1°; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7347; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> – 0,23°. Aus dem Destillerrückstand durch Aufnehmen in Ae. III, C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, Kp. 275°; 1 g. (J. Amer. chem. Soc. 65. 943—49. Mai 1943. Princeton, N. J., Univ., Chem. Labor.) LEHWALD. D 225

**E. Gand**, *Untersuchungen über die Eigenschaften der Alkylhalogenide in Lösung*. 1. Mitt. *Die Hydrolyse der Alkyljodide und die Reaktion mit Silber-salzen*. Um den Verlauf der Rkk. zwischen Alkyljodiden u. Ag-Salzen in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. festzustellen, werden die Geschwindigkeiten der Hydrolyse dieser Ester u. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> u. die katalyt. Einfl. der Rk.-Teilnehmer ermittelt. Es zeigt sich, daß die Hydrolyse nicht als Ursache der Rkk. angesehen werden kann u. daß diese Rkk. auch keinen Austausch zwischen dem organ. gebundenen J u. dem Ag-Salz dar-



stellen. Vielmehr handelt es sich um Rkk. 1. Ordnung, an denen die Ionen des W. teilnehmen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 511—13. Nov./Dez. 1944. Marseille, Fac. des Sci., Labor. de Chim. gén.) WESLY. D 225

**E. Gand**, *Untersuchungen über die Eigenschaften der Alkylhalogenide in Lösung. 2. Mitt. Reaktion mit Silber- und Quecksilbersalzen in wäßriger Lösung und Ionen-dissoziation.* (1. vgl. vorst. Ref.) Die Rk. zwischen  $C_2H_5J$  u.  $AgNO_3$  in wss. Lsg. bei Raumtemp. liefert  $AgJ$  u. äquimol. Mengen  $HNO_3$  u.  $C_2H_5OH$  neben wenig  $C_2H_5NO_3$ . Sie verläuft annähernd monomol. mit einer Halbwertszeit von ca. 20 Min. bei 18°. Ähnlich reagieren Alkyljodide auch mit  $Hg(I)$ - u.  $Hg(II)$ -Salzen, ausgenommen mit den nicht oder nur wenig dissoziierenden Salzen  $Hg(CN)_2$  u.  $Hg(Cl)_2$ , die nicht bzw. kaum reagieren. Die Beobachtungen können durch Annahme einer Dissoziation des gelösten Jodides in  $C_2H_5^+$  u.  $J^-$ -Ionen anschließend an einen langsamen Übergang der Covalenz in eine Elektrovalenz erklärt werden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 303—07. April/Juni 1945.) REITZ. D 225

**R. P. Bell und H. C. Longuet-Higgins**, *Kinetik der Halogenisierung von Aceton in alkalischen Lösungen.* Messungen der Rk.-Geschwindigkeiten von Aceton mit alkal.  $HOBr$  u.  $HOJ$  bei 0, 10, 18 u. 25° (es entstehen bei schwach alkal. Lsgg. Trihaloaceton, bei stark alkal. Lsgg. Haloforme) zeigten, daß die Rk. 0. Ordnung in bezug auf Hypohalid u. 1. Ordnung in bezug auf Aceton oder  $OH^-$  ist, was bedeutet, daß der die Rk.-Geschwindigkeit bestimmende Schritt der Übergang eines  $H^+$  vom Aceton zum  $OH^-$  ist. Wie Vgl. mit den Ergebnissen anderer Autoren ergaben, wirkten bei dieser Art Rkk. die verschied. Substrate u. Katalysatoren über die dadurch bedingten verschied. Aktivierungsenergien auf die Rkk. ein. (J. chem. Soc. [London] 1946. 636. Juli. Oxford, Univ., phys.-chem. Labor.) LEHWALD. D 225

**Santiago Rovira**, *Über die alkalische Hydrolyse mit Hilfe von Alkoholen mit hohem Siedepunkt.* Die Verwendung der K-Verbb. von Alkoholen mit hohem Kp. (Benzylalkohol [I], Kp. 205°, Diäthylenglykol [II] Kp. 244°; Glycerin [III], Kp. 291°) erhöht das Hydrolysevermögen des Alkalis. Das Verf. wird angewandt zur Verseifung von Amiden, Nitrilen, Harnstoff (Derivv.), schwer verseifbaren Verbb. (Abietinsäuremethylester, Carnaubawachs) u. Purinen (Coffein, Theobromin, Theophyllin, Harnsäure, Xanthin). Da das Alkali bei den hohen Temp. die Glasgefäße angreift, kann die Verseifung nicht durch eine Alkalibest. verfolgt werden; man ermittelt statt dessen den als  $NH_3$  oder  $NH_2^-$  frei werdenden N. Die im Verlauf der Rk. ausgeführten Neutralisationen lassen die Kinetik der Rk. erkennen. Bei der Verseifung von Amiden, Nitrilen, Harnstoff u. seinen Derivv. wird  $NH_3$  frei. Aus sek. u. prim. aromat. Aminen wird N in Form von prim. Amin frei. Aus Purinen wird der N leichter frei, wenn er an einen Substituenten gebunden ist.  $KOH$  vermag, in I, II oder III gelöst, den angewandten Verbb. ihr Halogen zu entziehen, sofern es sich nicht um Deriv. handelt, die im Kern chloriert sind. Hier bleibt das gefundene hinter dem berechneten Cl weit zurück. (Ann. Chimie [11.] 20. 660—700. Nov./Dez. 1945.) WESLY. D 225

**T. Banerjee und B. Bhatta**, *Über die Hydrolyse von Rohrzucker in Gegenwart saurer Sole.* Unters. über die Hydrolysegeschwindigkeit von Rohrzucker in Ggw. koll. Säuren führten zu dem Ergebnis, daß eine Simultanrk. stattfindet, nämlich a) die Inversion des Zuckers in homogener Phase durch  $H^+$ -Ionen u. b) die Inversion des Zuckers an der Oberfläche des Säuresols. Die Geschwindigkeit der zweiten Rk. ist der Konz. auf der Oberfläche des Sols proportional. Als saures Sol wurde Wolframsäure angewendet. (J. Indian chem. Soc. 22. 327—30. Nov. 1945. Dacca, Univ., Chem. Labor.) NOWOTNY. D 225

**T. L. Jacobs und S. Searles jr.**, *Acetylenäther. 4. Mitt. Hydratation.* (3. vgl. C. 1945. I. 1238.) Die Unters. der  $HCl$ -katalysierten Hydratationsgeschwindigkeit von Äthoxy-, Butoxy- u. Phenoxyacetylen in wss. A. bei 25° zeigte, daß diese in bezug auf die Äther- u. Hydroniumionkonz. eine Rk. 1. Ordnung ist u. ähnlich der der Hydratation von Vinyläther, aber schneller verläuft. Es findet hierbei  $H_2O$ -Anlagerung an die Dreifachbindung unter Bldg. der entsprechenden Ester statt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 686. Mai 1944. Los Angeles, Calif., Univ., Chem. Dep.) LEHWALD. D 225

**M. Naudet und P. Desnuelle**, *Phänomene der Umesterung bei Triglyceriden. 2. Mitt. Die Umesterung von Triolein-Tristearin und Triolein-Dilauromyristin in Gegenwart von Natriummethylat.* (1. u. 3. vgl. C. 1947. 1180, 1630.) Mit der l. c. angeführten Meth. zur Best. von Tristearin (I) u. Distearoolein (II) in einem Gemisch aus I, II, Dioleostearin (III) u. Triolein (IV) wurde die Umesterung eines aus äqui-

mol. Teilen von I u. IV bestehenden Gemisches beim Kochen mit 1% NaOCH<sub>3</sub>-Lsg. in Ae. quantitativ verfolgt. Nach 5std. Kochen bei 135° bestand das Gemisch aus 30% I, 20% II, 20% III u. 30% IV, näherte sich aber langsam einem Gleichgew., das dem der Fettsynth. (vgl. BHATTACHARYA u. HILDITCH, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 125 [1930.] 468), also 12,5% I u. 75% II u. III, entsprach. Verss. bei 135, 170 u. 205° ergaben, daß die Temp. wohl die Einstellungsgeschwindigkeit, nicht aber das Gleichgewicht beeinflußt. Wahrscheinlich verläuft die Rk. nach den Zufalls-gesetzen. Analoge Verss. mit IV u. Dilauromyristin (V) ergaben ein Gemisch aus IV, V u. Dilauroolein (VI), dessen Zus. sich nicht einwandfrei nach der l. c. beschriebenen Meth. bestimmen ließ, jedoch scheint auch hier die Rk. den gleichen Gesetzen zu gehorchen. — Zur Darst. von V wurde zunächst ein Gemisch aus 2 Mol Na-Laurat mit 1,15 Mol Glycerindichlorhydrin gekocht u. das erhaltene Gemisch (F. 49° [A./Bzl.]) aus  $\alpha,\alpha'$ -Dilaurin ( $\alpha,\alpha'$ -VII, F. 57°) u.  $\alpha,\beta$ -VII (F. 49°) mit Myristoylchlorid im Vakuum erhitzt. Hierbei bildete sich ein V-Gemisch [F. 46,5° (Bzl.)] aus *symm.*-V (F. 50,2°) u. *unsymm.*-V (F. 42,8°). Zur Darst. von Dilauroolein (VI) wurden 1,14 Mol Oleylchlorid in Chlf. mit 1 Mol VII bei 37° umgesetzt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 595—98. Nov./Dez. 1946. Marseille, Fac. de Sci., Labor. Nat. des Matières Grasses.) LEHWALD. D 225

Sadao Kitaura, Über einige Kondensationsreaktionen des Chinolins. Die von CLAUUS gefundene Kondensation von Anilin u. Chinolin zu 2-[4'-Aminophenyl]-chinolin wird unter verschied. Bedingungen erneut untersucht u. der Reaktionsmechanismus diskutiert. Beim Erhitzen von Chinolinhydrochlorid in Ggw. von Verunreinigungen wie Tetrahydrochinolin oder Anilin findet Polymerisation statt. Die Kondensation ist auf andere aromat. Amine u. Phenole wie Dimethylanilin, Tetrahydrochinolin, Carbazol, Phenol, Resorcin, Brenzcatechin, Pyrogallol,  $\alpha$ -Naphthol u. Phenylmethylpyrazolon übertragbar. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 38. Nr. 1039—47. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 20. 50. Sept. 1941. [Orig.: deutsch.]) LEHWALD. D 225

Hugh D. Burnham und Robert N. Pease, Untersuchungen über Hydrierungs- und Polymerisationsreaktionen im Gaszustand. Da Polymerisationsrkk. von Äthylen u. Acetylen u. Hydrierungsrkk. von Äthylen durch geringe Zusätze von NO gehemmt werden, wird angenommen, daß die Rkk. nach einem Kettenmechanismus ablaufen, NO sich mit den endständigen Radikalen vereinigt u. so die weiteren Kettenrkk. unterbindet. Demgegenüber werden die Hydrierungs- u. Polymerisationsrkk. von Propylen nicht durch NO gehemmt, sondern beschleunigt. Eine Erklärung hierfür wurde nicht gefunden. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1404—10. Juni 1942. Princeton, N. J., Univ., Frick Chem. Labor.) LEHWALD. D 225

W. Morton Grant und V. Everett Kinsey, Synthese von 2-Chlor-2'-oxydiäthylsulfid, Reaktion mit Cystein und Valin, und Messung des Reaktionsablaufs in wäßrigem Medium. 2-Chlor-2'-oxydiäthylsulfid (I), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OSCl, entsteht aus 96 g Thiodiglykol mit SOCl<sub>2</sub> in Chlf. bei 25°; 16,8 g I polymerisiert unter Sulfoniumsalz-bldg.; die Hydrolyse verläuft bei 25° in heparinisiertem Kaninchenblut, in Plasma u. in wss. 0,6%ig. NaCl mit den Halbwertszeiten 5,8, 8,2 u. 6,5 Minuten. — S-2-[2-Oxyäthylthio]-äthylcystein, Hydrochlorid, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NS<sub>2</sub>Cl, F. 128,5—129°, aus Cysteinhydrochlorid mit NaOH in W. u. I in Ae. bei 20—30°, Nd. mit HCl (pH 5,5), durch Fällen aus 99%ig. Isopropylalkohol mit Ae. glänzende Kristalle. — N-2-[2-Oxyäthylthio]-äthylvalin, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>NS, F. 209—212° (Zers.), aus dl-Valin u. NaOH in W. mit I in Ae. bei 50—70°, Pulver aus Isopropylalkohol. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2075—76. 17/10. 1946. Boston, Mass., Harvard med. School, Howe Labor. of Ophthalmol.) F. J. MEYER. D 225

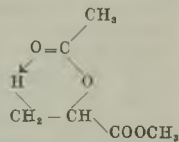
G. Goldfinger, H. Naidus und H. Mark, Bildung von Biradikalen bei nicht-katalysierter Polymerisation von Styrol. Nach 48—72std. Erhitzen äquimol. Mengen Styrol u. Hydrochinon (I) unter Verschuß u. Isolieren von nicht umgesetztem I mit verd. NaOH wurde durch Messung des  $n_D$ -Wertes die Anwesenheit von Äthylbenzol festgestellt. Einige mögliche Rk.-Mechanismen zu seiner Bldg. werden angeführt, wobei angenommen wird, daß bei genügend hoher Temp. Bldg. von Mono- oder Biradikalen stattfindet. (J. Amer. chem. Soc. 65. 995—96. Mai 1943. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst., Dep. of Chem.) LEHWALD. D 225

Alexander Kossiakoff und Francis Owen Rice, Thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen; Resonanzstabilisierung und Isomerisierung freier Radikale. Frühere experimentelle Ergebnisse, nach denen bei der Radikalbildung aus KW-stoffen, d. h. bei der Abspaltung von H aus KW-stoffen, die benötigten Aktivierungsenergien für die Abspaltung von H-Atomen aus prim. C-Atomen ca. 4, aus



sek. C-Atomen etwa 2,8 kcal/Mol größer sind als aus tert. C-Atomen, wird durch Annahme einer Resonanzstabilität in den gebildeten Radikalen zu erklären versucht. Die Stabilisierung ist bei prim. Radikalen am kleinsten, bei tert. am größten. Diese Annahme ermöglicht eine Vorhersage über die Bildungs- u. Zersetzungsgeschwindigkeiten von Radikalen, die an Hexanen, Heptanen u. Octanen durchgerechnet wird, wobei berücksichtigt wird, daß langkettige Radikale noch eine innermol. Isomerisierung eingehen können. Die Ergebnisse zeigen eine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen den berechneten u. gefundenen Zersetzungsprodd., als bisher möglich war. (J. Amer. chem. Soc. 65. 590—95. April 1943. Washington, D. C., Catholic Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. D 225

Lee T. Smith, C. H. Fischer, W. P. Ratchford und M. L. Fein, *Pyrolyse von Milchsäurederivaten. Umwandlung von Methyl- $\alpha$ -acetoxypropionat in Methylacrylat.* (Vgl. C. 1939. II. 2378.) Untersucht wurde die Pyrolyse von  $\alpha$ -Acetoxypropionsäuremethylester (I, Kp.<sub>31,5</sub> 85°, Kp. 171°, durch Zugabe von Acetanhydrid zu Methylactat u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 40—60°, 3,5std. Stehen) zwischen 395 u. 583° im N<sub>2</sub>-Strom, wobei unter Abspaltung eines Mols Essigsäure (II) Acrylsäuremethylester (III) entsteht. Die Zus. des Rk.-Prod. wurde durch Dest. sowie durch Best. der D. bzw. refraktometr. ermittelt, II wurde auch titrimetr. bestimmt. Mit wachsender Kontaktzeit (*t*) nimmt — wie zu erwarten — die Zers. des I zu, vollständige Zers. trat nach 10 Sek. *t* (bei 550°) ein. Die Ausbeute an III (u. II) nimmt im Bereich von 450—500° mit *t* zu, es wurden Ausbeuten bis zu 80—90% III erzielt. Optimale Bedingungen herrschen offenbar bei ca. 550° für längere *t* (bis zu 32 Sek.) bzw. für kürzere *t* (ca. 1 Sek.) bei beträchtlich höheren Temp. als 550—560°. Quarz, Pyrexglas, Carborundum, Al u. Fe scheinen als Kontaktmassen im Zers.-Rohr gleich wirksam zu sein. Stäbchen aus Kohlenstoff wirken etwas besser als Quarz u. Pyrexglas. Verwendung kleiner, quadrat. Cu-Siebstücke scheint die III-Ausbeute zu begünstigen. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> führt zur Bldg. erheblicher Gasmengen u. anderer Produkte. Bei Ggw. von Formteilen aus porösem Ton wurden neben II u. III vermutlich Methanol u. Acetaldehyd gebildet. Vff. nehmen an, daß die Kontaktmassen nicht katalyt., sondern nur als Wärmeüberträger wirken u. die Rk. eine reine therm. Zers. darstellt. Da bei inerten Kontakten nur wenig Nebenprodd. entstehen, wird die Annahme von STEVENS u. RICHMOND (C. 1942. I. 2861) gestützt, daß Zwischenstufen gemäß nebenst. Formel eine größere Rolle spielen als Radikale. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 473—79. April 1942. Philadelphia, Pa., U. S. Dep. of Agric., Eastern Reg. Res. Labor.) GNAUCK. D 225



D. Stanley Tarbell und James R. Vaughan, *Die thermische Zersetzung quaternärer Ammoniumphenolate unter Bezugnahme auf die Claisenumlagerung.* Die Frage, ob bei der CLAISENUMlagerung von z. B. Allyl-2,6-dimethylphenyläther (I) als Zwischenprodd. ein negatives Phenolatanion, RO<sup>-</sup> u. ein positives Allylion (V) entstehen (vgl. C. 1941. I. 2923.), versuchen Vff. durch Pyrolyseverss. an Allyldimethylphenylammonium-[2,6-dimethylphenolat] (II) zu klären, da in diesem Falle hierbei 2,6-Dimethyl-4-allylphenol (VI) entstehen würde. II entstand aus einer wss. Lsg. von 2,6-Dimethylphenol (III) u. Allyldimethylphenylammoniumhydroxyd (VII). II gab bei der Dampfdest. I u. Dimethylanilin (IV), aber kein III. Bei der Darst. von II aus Allyldimethylphenylammoniumbromid (VIII) u. K-2,6-Dimethylphenolat in Propanol entstand II als hygroskop. krist. M. mit ungenauen Analysenwerten, das bei Erhitzen im Vakuum ebenfalls I u. IV ergab. Diese Verss. zeigen, daß aus dem Ion V durch Addition I u. nicht VI entsteht u. daß die CLAISENUMlagerung nicht über eine Ionenrk. verläuft. Bei analogen Rkk. aus VII u. Phenol oder p-Kresol unter verschied. Bedingungen (die Neutralisationen verliefen hier nicht vollständig) trat bei den anschließenden Zerss. ebenfalls keine C-Alkylierung auf.

Versuche: Allyldimethylphenylammoniumbromid (VIII), F. 125—126°, aus Allylbromid u. IV in Äthylacetat durch längeres Stehen, Platten. — Allyldimethylphenylammonium-[2,6-dimethylphenolat] (II), aus VII (dargestellt aus vorst. Verb. u. Ag<sub>2</sub>O in W.) u. III; gibt bei Dest. in schwach alkal. Lsg. 92% IV (Pikrat, F. 160 bis 163°) u. 77% Allyl-2,6-dimethylphenyläther (I) (n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5061), nachgewiesen durch Umlagerung zu 2,6-Dimethyl-4-allylphenol (VI); n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5376. — Rk. von VIII mit K-2,6-Dimethylphenolat in n-Propanol, Abfiltrieren des KBr, Abdampfen im Vakuum bei niedriger Temp. u. Aufnehmen des Rückstandes in Ae. lieferte zu 55% das nicht rekristallisierbare II (C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>ON · H<sub>2</sub>O, F. 85—86°; F. wird nach Stehen niedriger), aus dem bei Erhitzen bei 60—85°/2 mm 74% IV u. 69% I entsteht. II-Trihydrat, C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>ON · 3H<sub>2</sub>O, F. 68—70°; zerfällt wie vorstehend. — Allyldimethyl-

*phenylammoniumphenolat* (IX), aus VII u. Phenol + NaOH (ohne NaOH nur geringe Ausbeute) als nicht isolierbare Verb.; gibt bei Dest. wie vorst. 90% IV, 58% *Allylphenyläther* (X) u. 39% Phenol. Bei Rk. wie vorst. mit p-Kresol entsteht nach Zers. 81% IV u. 80% *Allyl-p-tolyläther*; bei der Zers. von IX, dargestellt aus Ag-Phenolat u. VIII, entsteht 59% X, 81% IV u. 19% Phenol. (J. Amer. chem. Soc. 65. 231—33. Febr. 1943. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. D 225

**Joseph Weiss**, *Elektronenübertragungsprozesse bei photochemischen Oxydationen und Reduktionen*. Vf. diskutiert allg. unter Zusammenfassung früherer Arbeiten den Mechanismus der Elektronenübertragung bei der photochem. ( $\text{RH}^* + \text{O}_2 \rightarrow [\text{RH}]^+ + \text{O}_2^-$ ) oder therm.  $\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow [\text{RH}]^+ + \text{O}_2^-$ ) Oxydation u. die entsprechende Peroxybildung. Photosensibilisierte Oxydationen können auch als Fluoreszenzlöschungen aufgefaßt u. in zwei Gruppen eingeteilt werden, je nachdem die Fluoreszenz des sensibilisierenden (lichtabsorbierenden) Farbstoffes durch das Oxydationsmittel ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$  usw.) oder durch den Acceptor (Reduktionsmittel), der oxydiert wird, gelöscht wird. Verschied. Beispiele (z. B. photograph. Prozeß) werden diskutiert. (Trans. Faraday Soc. 42. 133—38. März/April 1946. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham, King's Coll.) PRCHAL. D 226

**D. W. G. Style** und **D. Summers**, *Die photochemische Reaktion zwischen Formaldehyd und Sauerstoff*. Bei der Erweiterung früherer Unterss. (Vgl. SNOWDON u. STYLE, C. 1939. I. 4455.) wurde beobachtet, daß geringste  $\text{O}_2$ -Mengen die Zers. von *Formaldehyd* (I) bei Temp., bei denen I normalerweise stabil ist, induzieren. Die Rk. zwischen O<sub>2</sub> u. I wird daher näher bei 103, 200 u. 250° untersucht u. die Quantenausbeuten ( $\gamma$ ) der Reaktionsprodd. bestimmt. Bestrahlt wird mit dem durch  $\text{Cl}_2$ -Gas gefilterten Licht eines Hg-Bogens. Überschüssiges I wird dem Rk.-Gemisch mit  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ -Lsg. entzogen,  $\text{CO}_2$ , CO u.  $\text{H}_2$  werden gasometr., HCOOH aus den Differenzen oder titrimetr. bestimmt. Bei konstantem I-Druck nehmen die  $\gamma$  bei 103° mit wachsendem  $\text{O}_2$ -Druck ab. Nur  $\gamma_{\text{CO}}$  u. die Differenz  $\gamma_{\text{CO}} - \gamma_{\text{H}}$  bleiben konstant. Bei 200 u. 250° hingegen nehmen die  $\gamma$  mit wachsendem  $\text{O}_2$ -Druck zu u. nähern sich einem konstanten Wert. Die bei 103° von der Lichtintensität unabhängigen  $\gamma$  werden bei 250° annähernd proportional (Intensität)<sup>-1/2</sup>. Die eingehende Diskussion der Ergebnisse führt die Vff. zu dem Schluß, daß die Rk. bei 103° als kurze Kettenrk. abläuft, wobei bei  $\text{O}_2$ -Drücken < 300 mm als wesentliches Zwischenprod. HO<sub>2</sub>-Radikale durch Dreierstöße gebildet werden. Bei Temp. über 150° gewinnt ein zweiter Mechanismus mit einer Gesamtaktivierungsenergie von ca. 18 kcal zunehmende Bedeutung. Bei diesem wird H<sub>2</sub> direkt u. nicht über H-Atome gebildet. Ein möglicher Rk.-Weg für diese H<sub>2</sub>-Bldg. ist folgender: HO<sub>2</sub> u. I bilden das Radikal des Monooxymethylperoxyds, HOCH<sub>2</sub>OO- (II); II gibt mit I Monooxymethylperoxyd (III) + HCO; III mit einem weiteren Mol I Dioxymethylperoxyd, HOCH<sub>2</sub>OOCH<sub>2</sub>OH, welche sich schließlich leicht in H<sub>2</sub> + HCOOH zersetzen kann. Oberhalb 275° geht die photochem. in die stark verzweigte therm. Rk. über. (Trans. Faraday Soc. 42. 388—95. März/April 1946. Strand, Univ. of London, King's Coll.) PRCHAL. D 226

**R. R. Legault** und **Daniel C. Lewis**, *Untersuchungen über die von Ätherbindungen verursachte Sauerstoffabsorption. Die Sauerstoffaufnahme bei Dioxolan und Methyl-dioxolan*. Mit der BARCROFT-WARBURG-App. wird die O<sub>2</sub>-Aufnahme von Dioxolan (I) u. Methyl-dioxolan (II) im Dunkeln u. im Licht gemessen. Die O<sub>2</sub>-Aufnahme von I wird durch Licht sofort beschleunigt, die von II erst nach einer Induktionszeit, während der sich wahrscheinlich zunächst ein Katalysator bildet. Peroxyde katalysieren die O<sub>2</sub>-Aufnahme, A., W. u. Hydrochinon hemmen sie. Die inhibitor. Wrkg. von A. u. W. wird möglicherweise durch Hydrolyse gebildeter Peroxyde verursacht. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1354—56. Juni 1942. Lewisburg, Pa., Bucknell Univ., Chem. Labor.) LEHWALD. D 226

**Claude Schwob** mit **John E. Biegner**, **Kenneth J. Carson** und **George V. Scott**, *Die katalytischen Eigenschaften von Kohle. 4. Mitt. Faktoren, die die Indophenolreaktion beeinflussen*. (3. vgl. KEEGEL u. Mitarbeiter, C. 1939. I. 73.) Zur Klärung der bei der Indophenolrk., die zur Unters. der Oxydase- u. Peroxydasewrkg. von Kohleherangezogen wurde (vgl. C. 1939. I. 72), aufgetretenen Diskrepanzen wurde in weiteren Verss. die Konz. der Rk.-Partner (Kohle, p-Phenylendiamin,  $\alpha$ -Naphthol u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) u. der p<sub>H</sub>-Wert variiert, sowie der Einfl. von Katalysatorgiften u. der Faktoren bei der Wiedergewinnung des Indophenols (I) untersucht. Es wurde gefunden, daß folgende Rkk. ineinandergreifen: Die durch Kohle katalysierte (1.) Bildung von I, (2.) Zers. von I, sobald seine Konz. eine best. von der Kohle, der Temp. u. dem p<sub>H</sub> abhängige Höhe erreicht hat, (3.) Oxydation von p-Phenyl-



diamin, (4.) Zers. von  $H_2O_2$  sowie die geringe Bldg. von I ohne Katalysator. Das Maß der I-Bldg. kann also nicht als Test für die Kohleaktivität herangezogen werden. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2276—79. Okt. 1942. Jersey City, N. J., St. Peters Coll., Dep. of Chem.)  
GERHARD MÜLLER. D 227

O. C. Dermer und Robert A. Billmeier, Vergleich von Metallchloriden als Katalysatoren für die Friedel-Craftsche Ketonsynthese. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1942. I. 2515.) Die katalyt. Wirksamkeit folgender Metallchloride wird bei der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. von p-Methylacetophenon bei 20—25° in gleicher Weise wie in der 1. Mitt. (1. c.) untersucht:  $NbCl_5$ ,  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $SbCl_5$ ,  $TiCl_4$ ,  $MoCl_5$ ,  $TeCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $TeCl_2$ ,  $BeCl_2$ ,  $BiCl_3$  u.  $ZnCl_2$ . Die Ergebnisse sind in einem Diagramm zwischen Ausbeute (in %) u. Reaktionszeit wiedergegeben. Hieraus ist ersichtlich, daß  $NbCl_5$ ,  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $TiCl_4$  u.  $SbCl_5$  die günstigsten Katalysatoren sind mit über 60% ig. Umsatz bei nur bis zu 6std. Reaktionszeit, während die übrigen Chloride keine Umsätze über 30% ermöglichen. (J. Amer. chem. Soc. 64. 464. Febr. 1942. Still Water, Oklahoma, Agric. and Mechanical Coll., Chem. Labor.)

LEHWALD. D 227

Shigeo Tanida, Untersuchungen über Mischkatalysatoren. 3. Mitt. Die Adsorption von Wasserstoff, Benzol und Cyclohexan durch die Nickel-Molybdän-Katalysatoren. (2. vgl. Bull. chem. Soc. Japan 18. [1943.] 36.) Ausgehend von der Ansicht, daß die katalyt. Wrkg. eines Katalysators in enger Beziehung zur sogenannten aktivierten Adsorption steht, untersucht Vf. die Beziehungen zwischen den Adsorptions- u. katalyt. Eig. von Ni, Mo-Oxyd u. den in der 1. Mitt. (vgl. Bull. chem. Soc. Japan 18. [1943.] 30) beschriebenen Ni-Mo-Mischkatalysatoren (I; Ni mit 10, 15 oder 20 Atom% Mo) am Beispiel der katalyt. Hydrierung von Benzol. Die Adsorptionsisobaren werden für alle Rk.-Partner,  $H_2$ , Bzl. u. Cyclohexan (II), u. für das Schutzgas  $N_2$  bei 1 at u. zwischen 0 u. 300° best. u. graph. mitgeteilt. — Starke aktivierte Adsorption wird nur für  $H_2$  an I beobachtet. Sie ist in der Nähe der Hydrierungstemp. (200°) u. bei 15 Atom% Mo-Geh. der I am größten u. ist damit in Übereinstimmung mit der vom Vf. i. c. beobachteten hydrierenden Wrkg. der I. Mit steigendem Mo-Geh. der I verschiebt sich das Maximum der  $H_2$ -Adsorption nach höheren Temperaturen. An Ni oder Mo-Oxyd ist die  $H_2$ -Adsorption gering u. nur eine VAN DER WAALS-Adsorption. —  $N_2$  wird von Ni nur sehr wenig, von I aber deutlich mehr adsorbiert. > 100° nimmt die  $N_2$ -Adsorption an I stark ab. — Für Bzl. ist keine aktivierte Adsorption an Ni oder I erkennbar. Ebenso nicht für II an Ni. An I besitzt die II-Adsorption ein Maximum bei 100°. Gegenüber Ni adsorbieren die I aber mehr Bzl. u. II u. erhöhen deren Zers.-Temp., so daß die I wohl auch deshalb wirksamere Hydrierungskatalysatoren für Bzl. sind. (Bull. chem. Soc. Japan. 19. 8—17. Jan. 1944. [Orig.: dtseh.] Anzan, Shōwa-Stahlwerke AG, Labor., Abt. für Physik u. organ. Chem.)  
PRCHAL. D 227

Shigeo Tanida, Untersuchungen über Mischkatalysatoren. 4. Mitt. Hochdruckhydrierung von Benzol durch Nickelmolybdän- und Nickel-Wolfram-Katalysatoren. (3. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht die Unterschiede in der Wrkg. verschied. Ni-Mo-(I) u. Ni-W-Katalysatoren (II) bei der katalyt. Hochdruckhydrierung (100 kg/cm<sup>2</sup>) von Bzl. gegenüber der Wrkg. reiner Ni-Katalysatoren (III), die durch Red. von  $NiCO_3$ ,  $Ni(OH)_2$ , Ni-Oxyd oder -Formiat erhalten wurden, u. den Einfl. der Red.-Bedingungen auf die katalyt. Wirkung. Je niedriger die Temp., bei der der Katalysator red. werden kann, um so größer ist seine Aktivität. Bei Red. oberhalb 250 bis 350° (verschied. je nach Ausgangsverb.) werden die III bereits wieder inaktiv. Zusatz von Mo oder W erhöht die Hitzebeständigkeit der Katalysatoren, vermutlich durch Hemmung des Sinterns u. des Kristallwachstums, wesentlich, so daß die Aktivität der I u. II auch nach einer Red. bei 450° noch hoch ist. Die optimale Red.-Temp. liegt für die bes. akt. I u. II mit 15 Atom% Mo bzw. 5 Atom% W bei 300°. Red. im Autoklaven liefert ungünstige Katalysatoren. Wird die Red. mit  $H_2$  + 10% Bzl. oder mit  $H_2$  + 10%  $C_2H_4$  durchgeführt, so erhält man — wiederum bes. bei I u. II — bereits bei der niedrigen Temp. von 200°, bei der die Red. mit  $H_2$  allein nur ungenügend verläuft, rasch sehr akt. Katalysatoren. Offenbar wird die große Rk.-Wärme von Bzl. bzw.  $C_2H_4$  zur Red. ausgenutzt. Auch andere KW-stoffe, wie z. B.  $C_2H_2$  oder  $C_3H_8$ , sollen sich hierfür eignen. (Bull. chem. Soc. Japan 19. 122—27. Juni 1944. [Orig.: dtseh.]  
PRCHAL. D 227

Shigeo Tanida, Untersuchungen über Mischkatalysatoren. 5. Mitt. Promotorwirkung von Molybdän und Wolfram in den Legierungsskeletten für die Hydrierung. (4. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht den Einfl. von Mo-, W- u. Fe-Zusätzen auf die katalyt. Wrkg. von Ni-Al- u. Ni-Si-Legierungsskeletten nach RANEY (= RANEY-Ni-

Katalysatoren; I) bei der Hydrierung von Nitrobenzol oder Aceton in A. unter 1 at bei Zimmertemperatur. Die verschied. Katalysatoren werden durch Zugabe von 5, 15 oder 25 (Atom %, bezogen auf Ni) Mo bzw. 3, 5 oder 15 W bzw. 10 oder 20 Fe zur Schmelze aus 25 g Al u. 25 g Ni oder aus 15 g Ni u. 30 g Si bereitet, Al bzw. Si durch 24std. Kochen mit 20%ig. NaOH bis auf einen Rest von 10–20% herausgelöst u. nach Waschen restliches Alkali im SOXHLET-App. mit A. entfernt. — Vf. best. die absorbierte H<sub>2</sub>-Menge in Abhängigkeit von der Zeit u. teilt diese Werte graph. mit. Mo u. W haben auch bei den I eine erhebliche Promotor-Wrkg., die die gleiche Abhängigkeit von der dem Ni zugesetzten Menge zeigt, wie sie bei den I. c. beschrieben durch Fällung u. Red. gewonnenen Ni-Katalysatoren beobachtet wurde. Fe vermindert die Katalysatoraktivität. (Bull. chem. Soc. Japan. 19. 129 bis 139. Juli 1944. [Orig.: dtseh.]) PRCHAL. D 227

Philip A. Leighton und Julius D. Heldman, *Die katalytische Isomerisierung von Paraffinkohlenwasserstoffen*. 1. Mitt. *Butane*. Die Messung der Isomerisierung von Butanen in Ggw. von AlBr<sub>3</sub> + HBr zwischen 0° u. 80° bei verschied. Zuss. u. die Berechnung der Isomerisierungsgeschwindigkeiten u. deren Rückrk. (Einzelheiten vgl. Original) ergab, daß AlBr<sub>3</sub> auch ohne Promotor ein wirksamer Isomerisierungskatalysator für n-Butan bei 1 at ist. Zusatz von HBr erhöht jedoch die Isomerisierungsgeschwindigkeiten. AlCl<sub>3</sub>, das nur wenig in Butan lösl. ist, hat keine katalysierende Wrkg., in Ggw. von HBr findet dagegen eine langsame Rk. statt. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wirkt bei den verwendeten Temp. nicht katalysierend, desgl. vollständig entwässertes AlBr<sub>3</sub>; Spuren von W. sind also erforderlich. Wahrscheinlich ist das akt. Prinzip des AlBr<sub>3</sub> HAlBr<sub>4</sub>. Die scheinbare Aktivierungsenergie für die Isomerisierung von n-Butan ist 9,2 kcal/Mol. Aus der Geschwindigkeitskonstanten u. der Aktivierungsenergie wurde der temperaturabhängige Geschwindigkeitsfaktor mit 10<sup>6,4</sup> berechnet, der sehr viel kleiner ist, als man aus den Stoßzahlen erwarten kann. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2276–80. Dez. 1943. Stanford, Calif., Univ., Chem. Labors.) LEHWALD. D 227

Herman Pines, Aristid V. Grosse und V. N. Ipatieff, *Alkylierung von Paraffinen bei niedrigen Temperaturen in Gegenwart von Aluminiumchlorid*. Bei der Unters. der Tieftemperaturalkylierung von Isobutan (I) mit Olefinen in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> + HCl nach dem kontinuierlichen Verf. (App. s. Orig.) wird festgestellt, daß die Zuss. der Endprodd., abgesehen von den Rk.-Teilnehmern, von der Konz. des Olefins, der Temp., der Verweilzeit am Kontakt u. von der Menge der in der Zeiteinheit zugeführten HCl abhängig ist. Bei Temp. unter 100° kann mit n. Druck gearbeitet werden. Äthylen reagiert bereits bei 0° zufriedenstellend, bei höheren Olefinen sind Temp. bis –45° zweckmäßig. Bei sehr tiefen Temp. (–100°) sind die Paraffine zu reaktionsträge u. es treten lediglich Polymerisationen der Olefine ein. I reagiert mit n-Buten bei –35° zu 60% Octanen u. 12% Dodecanen, in ersteren konnten mittels RAMAN-Spektren 2.2.4-, 2.2.3- u. 2.3.4-Trimethylpentan u. 2.5-Dimethylhexan nachgewiesen werden. Analog reagiert I mit Propen bei –30° zu 42% Heptanen u. 20% Decanen, erstere bestehen aus 2.4- u. 2.3-Dimethylpentan. (J. Amer. chem. Soc. 64. 33–36. Jan. 1942. Riverside, Ill., Universal Oil Prod. Co.) LEHWALD. D 227

J. Sheridan, *Die metallkatalysierte Reaktion zwischen Acetylen und Wasserstoff*. 5. Mitt. *Reaktion über Palladium, Eisen und einige andere Katalysatoren*. (4. vgl. C. 1946. I. 1205.) Die Unters. des Einfl. von Pd auf Bimstein als Trägersubstanz auf die Hydrierung eines 3 : 1- bzw. 2 : 1-Gemischs von H<sub>2</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ergab ähnliche Kurven wie bei Verwendung von Pt als Katalysator (4. vgl. I. c.). Pd allein verändert C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> nur unwesentlich. Pd wird bei der Hydrierung ziemlich schnell desakt., wodurch der Anteil der C<sub>2</sub>-Prodd. nur unwesentlich, die Zuss. aber zugunsten von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> auf Kosten von C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> verändert wird. Bei gleichzeitigem Zusatz von mit H<sub>2</sub> schneller reagierendem C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> wurde ein stärkerer Anteil an C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> in den Endprodd. beobachtet, Zusatz von O<sub>2</sub> verminderte die Ausbeute an C<sub>2</sub>-Endprodd., Temp.-Änderung zwischen 0 u. 120° zeigte keinen erheblichen Einfluß. — Fe als Katalysator besitzt ähnliche Hydrierungseigg. wie Ni (vgl. 1. Mitt.), ohne H<sub>2</sub> tritt bis 100° mit C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> keine Rk. ein, gleichzeitiger C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Zusatz bewirkt erhöhten Druckabfall, O<sub>2</sub>-Zusatz wirkt reaktionsverzögernd. Der Katalysator wird verhältnismäßig schnell desakt., die C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Ausbeute wird hierbei nur unwesentlich erhöht. Es wurden ferner Co, Ni-Co, Ni-Ag u. Ni-Co-Ag als Katalysator ausprobiert. Die Hydrierungen ähnelten in ihrer Kinetik etwa der von Ni allein. Verdünnungen durch N<sub>2</sub> oder Acetondampf waren ohne Einfluß. Mit Cu als Katalysator treten infolge Cupren-Bldg. geringe Änderungen in den Hydrierungskurven auf. — Allg. konnte fest-



gestellt werden, daß die Hydrierungen bei allen Katalysatoren wahrscheinlich nach den gleichen Mechanismen verlaufen. (J. chem. Soc. [London] 1945. 470—76. Juli. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.)

LEHWALD. D 227

V. N. Ipatieff und G. S. Monroe, *Synthese von Methanol aus Kohlendioxyd und Wasserstoff über Kupfer-Aluminiumoxyd-Katalysatoren. Mechanismus der Reaktion.* Aus  $\text{CO}_2$  u.  $\text{H}_2$  (etwa 4 Molen) werden an  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ -Kontakten (8—28% Cu) bei 410 at. u. 285° 94% Methanol (I) gebildet. Aus  $\text{CO}$  u.  $\text{H}_2$  werden analog nur 39—43% I, dazu bis zu 15% Methan (II) u. 41% Dimethyläther (III) erhalten, ein Zusatz von  $\text{CO}_2$  [Molverhältnis (MV.)  $\text{CO}/\text{CO}_2 = 3,1:1$ ] unterdrückt die II- u. III-Bldg. weitgehend (auf 5,6 u. 1,8%) u. führt zu 64% I. Verss. mit 40% ig. wss. Formaldehyd (IV) legen den Schluß nahe, daß nach Red. des  $\text{CO}_2$  zur IV-Stufe 2 Wege beschritten werden: a) Hydrierung zu I u. b) Rk. nach CANNIZZARO.

Versuche: *Katalysatoren* (Kat.) durch Fällen von basischem Cu-Carbonat auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (aus  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bei 350°) bei 60° mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  aus  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg., Waschen, Trocknen (bei 240°) u. Hydrieren bei 250°. Rk.-Gefäß ist ein rostfreies Stahlrohr von 2,38 cm  $\phi$ , das den gekörnten Kat. auf 25,4 cm enthält. Die Temp. (T.) des Ofens ist 300°, der stündliche Gasdurchsatz (G.D.) etwa 1000 Vol./Kat.-Vol. (wesentliche Abweichungen werden angegeben). — Beim MV. ( $\text{H}_2/\text{CO}_2 =$ ) 5,8; Kat.-T. 273° u. 412 at. werden am Kat. (mit 100% Cu) 11,2% II gebildet. — MV. 2,6; Kat.-T. 271° u. 413 at. (88% Cu): 3,5% I, 6% II, 1,8% CO. — MV. 5,0; Kat.-T. 286° u. 412 at. (62% Cu): 84,5% I; 2,7% A.; 1,3% II; 0,1% CO. — MV. 4,8; Kat.-T. 335° (Ofen-T. 350°) u. 414 at. (62% Cu): 52,7% I; 1% II; 0,6% CO. — MV. 6,1; Kat.-T. 389° (Ofen-T. 400°) u. 412 at. (62% Cu): 34,5% I; 1,7% A.; 27,6% II; 2,9% CO. — MV. 3,9; Kat.-T. 467° (Ofen-T. 475°) u. 412 at. (62% Cu): 1,8% I; 44% II; 13,6% CO. — MV. 3,9; Kat.-T. 287°, 409 at. (28% Cu): 93,6% I; 6,5% A.; 2,7% II. — MV. 1,6; Kat.-T. 291°, 409 at. (28% Cu): 26,7% I; 1,5% II; 3,5% CO. — MV. 0,6; Kat.-T. 275°, 409 at. (28% Cu): 9,6% I; 3,7% CO. — MV. 4,3; Kat.-T. 282°, 409 at. (8% Cu): 94,3% I; 2,5% A.; 2% II. — MV. 4,3; Kat.-T. 263°, 235 at. (8% Cu): 27,1% I; 2,1% II; 8,3 CO. — MV. 5,3; Kat.-T. 263°, 117 at. (8% Cu): 12,6% I; 1,7% II; 16,7% CO. — MV. 4,1; Kat.-T. 272°, 414 at. (0% Cu): 2% II; 1,9% CO. — Beim MV.  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ , Kat.-T. 326°, 409 at., G.D. 1775 (62% Cu): 40,4% I; 0,6% A.; 41% III; 3,4%  $\text{CO}_2$ ; 10% II. — MV.  $\text{H}_2/\text{CO} = 2,2$ ; Kat.-T. 322°, 409 at.; G.D. 1695 (28% Cu): 42,9% I; 1,6% A.; 32% III; 1,6%  $\text{CO}_2$ ; 14,8% II. — MV.  $\text{H}_2/\text{CO} = 2,2$ ; Kat.-T. 335°, 409 at.; G.D. 1690 (8% Cu): 39,1% I; 0,9% A.; 33,7% III; 1,9%  $\text{CO}_2$ ; 10,2% II. — MV.  $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2 = 15,3/3,1/1$ ; Kat.-T. 299°, 409 at. (28% Cu): 64% I; 0,4% A.; 1,8% III; 5,6% II. — MV.  $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2 = 8,5/1,1:1$ ; Kat.-T. 302°, 409 at. (28% Cu): 90,5% I; 0,2% A.; 0,2% III. — MV.  $\text{H}_2/\text{IV} = 1,0$ ; Kat.-T. 283°, 26 at.; G.D. ( $\text{H}_2$ ) 165, (28% Cu): 0,73% I; 0,02% CO; 0,18%  $\text{CO}_2$ . — MV.  $\text{H}_2/\text{IV} = 1,0$ ; Kat.-T. 334° (Ofen-T. 350°), 26 at.; G.D. ( $\text{H}_2$ ) 165, (28% Cu): 0,6% I; 0,09% CO; 0,26%  $\text{CO}_2$ . — MV.  $\text{H}_2/\text{IV} = 1,2$ ; Kat.-T. 272°, 410 at.; G.D. ( $\text{H}_2$ ) 272, (62% Cu): 0,87% I; 0,22%  $\text{CO}_2$ . — Aus IV (wss.; 40%) allein; 0,75 Vol./Std.; Kat.-T. 263°, werden bei 410 at. erhalten (62% Cu): 0,79% I; 0,13%  $\text{CO}_2$  u. 0,2%  $\text{H}_2$ . (J. Amer. chem. Soc. 67. 2168—71. Dez. 1945. Riverside, Ill., Univ., Oil Prod. Co.)

F. J. MEYER. D 227

Akira Tomita, *Die Wirkung des ZnO in der katalytischen Zersetzungsreaktion von Methanol.*  $\text{ZnO}$  wurde bereitet durch Erhitzen von bas.  $\text{ZnCO}_3$  (I),  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (II) u.  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (III) auf verschied. Temp. u. die Wrkkg. auf die katalyt. Zers. von Methanol (IV) verglichen. Die Wirksamkeit von  $\text{ZnO}$  aus III war gering. Temp. über 200° bei der  $\text{ZnO}$ -Herst. aus I u. II schwächten die Wirkung. Durch Beobachtung der Zers. mit einer Wärmewaage wurde festgestellt, daß  $\text{ZnO}$  aus I u. II W.-Moll. an der Oberfläche festhält. Ein solcher monomol. Wasserfilm scheint für die katalyt. Zers. des IV bedeutsam zu sein. 2 Diagramme, 1 Tabelle. (Science [Japan] 13. 285 bis 287. 5. Juni/Aug. 1943. [Orig.: jap.]

SCHULER. D 227

Frank C. Whitmore, C. S. Rowland, S. N. Wrenn und G. W. Kilmer, *Die Dehydratisierung von Alkoholen.* 19. Mitt. *tert.-Amylalkohol und das verwandte Dimethylnopentylcarbinol.* (18. vgl. C. 1942. I. 1869.) Es wird der Einfl. der Acidität des Katalysators bei der Dehydratisierung von Alkoholen auf die resultierenden Olefingleichgewichte betrachtet. An der Dehydratisierung von *tert.-Amylalkohol* u. *Dimethylnopentylcarbinol* mit 15% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kann gezeigt werden, daß der Äthylrest ein Proton dreibisignaler schneller abgibt als eine Neopentylgruppe.

Versuche: *2-Methylbuten-(1)*,  $\text{Kp.}_{740}$  33—35°; 11,9% u. *2-Methylbuten-(2)*,  $\text{Kp.}_{740}$  39,5°; 85,9%, durch Erhitzen von *tert.-Amylalkohol* mit 15% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter einer Kolonne mit 60 theoret. Böden u. fraktionierter Dest. des Olefin-

gemisches. 2.4.4-Trimethylpenten-(1), Kp.<sub>742</sub> 103°; 78% u. 2.4.4-Trimethylpenten-(2), Kp.<sub>740</sub> 106,5°; 17%, durch Erhitzen von Dimethylnopentylcarbinol mit 15%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter einer Kolonne mit 10 theoret. Böden u. Dest. der Olefine über Kolonne mit 60 theoret. Böden. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2970—71. Dez. 1942. Pennsylvania, State Coll.) BACH. D 227

Léon Palfray, *Gold als Inhibitor der Hydrierung*. In einem zur Hydrierung von chlorierten Verb. bestimmten Autoklaven, der zum Schutz vor der frei werdenden HCl mit einem Au-Überzug versehen worden ist, findet keine Hydrierung von solchen Verb. statt, die in einem Stahlautoklaven hydriert werden können. Weder Zusätze von Ni oder Fe noch Temp.-Erhöhung führen die Hydrierung herbei. Erst die Entfernung des Au-Überzuges, d. h. die Freilegung der Fe-Oberfläche, führt zu n. Ergebnissen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 692. Juli/Sept. 1945.) WESLY. D 227

Lloyd M. Joshel, *Eine Apparatur zur quantitativen katalytischen Hydrierung*. Die beschriebene App. gestattet wahlweise Hydrierungen im Mikro- u. Halbmikromaßstab durch Kombination einer 500 ml- u. einer 50 ml-Gasbürette. Die Durchmischung des Reaktionsgutes erfolgt mittels Magnetrührer. Als Sperrflüssigkeit in den Büretten wird Hg verwandt. Die Höhe der App. von mindestens 1 m sowie die Qualität der Hähne erlaubt es, die gesamte Anlage zu evakuieren u. andererseits unter einem Überdruck bis zu 1 at zu arbeiten. Im übrigen weicht die App. nicht vom üblichen Schema einer Mikrohydrieranlage ab. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 590—91. 15/9. 1943. Hyattsville, Md.) PAVEL. D 227

A. Kentie und W. Th. Nauta, *Hydrierung der Fettsäuren in Butter über Raney-Nickel*. Die ungesätt. Fettsäuren der Butter lassen sich als Alkalisalze über RANEY-Ni glatt hydrieren. In wss. Lsg. erfolgt bei 60° über 15% Ni vollständige Hydrierung (JZ. von 44 auf 1) in 5 Std., in alkoh. Lsg. bereits bei 40° in 2 Std., wobei Zusätze von NH<sub>4</sub>-Chloroplatinat katalysierend wirken. In Dioxan verlief die Hydrierung der Buttersäure nur unvollständig, jedoch konnte Rapsöl in Dioxan bei 35° vollständig hydriert werden. Die Verss. u. App. werden eingehend beschrieben. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64. 159—64. Sept./Okt. 1945. Amsterdam, Nederlandsch Inst. voor Volkvoeding en Vrye Univ., Scheikundig Labor.) LEHWALD. D 227

Hilton A. Smith, D. M. Alderman und F. W. Nadig, *Die katalytische Hydrierung von Benzolkernen*. 1. Mitt. *Die Hydrierung phenylsubstituierter aliphatischer Säuren*. Zur Gewinnung eines Einblicks in die Unterschiede bei der Kernhydrierung arom. Verb. werden eine Anzahl phenylsubstituierte Carbonsäuren in Essigsäure über PtO<sub>2</sub> hydriert u. zum Vgl. die Hydrierungs-Geschwindigkeitskonstanten (k) ermittelt. Folgende Ergebnisse wurden erhalten: Aus Benzoesäure (F. 121,7°) entsteht Cyclohexancarbonsäure (F. 29,5°, Kp.<sub>49</sub> 150,7°); k<sub>30</sub> = 250 · 10<sup>4</sup>. Die Hydrierung verläuft in bezug auf den H<sub>2</sub>-Druck nach einer Rk. 1. Ordnung, k ist unabhängig von der Säurekonz. u. direkt abhängig von der Katalysatorkonzentration. (Für die Reihenverss. wurde 1 g PtO<sub>2</sub> verwendet.) k ändert sich bei 1°-Temperaturänderung um ca. 5%. Weitere Verss.: Aus Phenyllessigsäure (F. 76,7°) Cyclohexyllessigsäure (F. 29,7°, Kp.<sub>43</sub> 159,8°; k<sub>30</sub> = 250 · 10<sup>4</sup>), aus β-Phenylpropionsäure (F. 48,8°) β-Cyclohexylpropionsäure (F. 17,8°, Kp.<sub>37</sub> 170,8°; k<sub>30</sub> = 217 · 10<sup>4</sup>), aus γ-Phenylbuttersäure (F. 51,2°, durch Carbonisieren von γ-Phenylpropyl-MgBr) γ-Cyclohexylbuttersäure (F. 31°, Kp.<sub>46</sub> 188,8°; k<sub>30</sub> = 248 · 10<sup>4</sup>), aus δ-Phenylvaleriansäure (F. 53,2°, aus γ-Phenylpropylhalogenid u. Malonsäurediäthylester, Verseifen u. Decarboxylieren) δ-Cyclohexylvaleriansäure (F. 16,5°, Kp.<sub>50</sub> 203°; k<sub>30</sub> = 241 · 10<sup>4</sup>), aus α-Phenylpropionsäure (Hydratropasäure, Kp.<sub>48</sub> 189°, aus dem entsprechenden Aldehyd durch Ag<sub>2</sub>O-Oxydation in KOH) α-Cyclohexylpropionsäure (Kp.<sub>49</sub> 175,5°, k<sub>30</sub> = 41 · 10<sup>4</sup>), aus Diphenyllessigsäure (F. 148,2°) bzw. Phenylcyclohexyllessigsäure (F. 151°) Dicyclohexyllessigsäure (F. 138,6°, k<sub>30</sub> = 41 bzw. 43 · 10<sup>4</sup>), aus Triphenyllessigsäure (F. 265,6°) Tricyclohexyllessigsäure (F. 235°, k<sub>30</sub> = 0,3 · 10<sup>4</sup>) u. aus Bis-[γ-phenylpropyl]-essigsäure (F. 52,5°, aus 2 Molen γ-Phenylpropylhalogenid u. Malonsäurediäthylester, Verseifen u. Decarboxylieren) Bis-[γ-cyclohexylpropyl]-essigsäure (F. 125°, k<sub>30</sub> = 49 · 10<sup>4</sup>). — Aus den Verss. folgt, daß alle Carbonsäuren mit endständigen Phenylringen die gleiche k haben, diese aber mit steigender Verzweigung an dem den Phenylring tragenden C-Atom abnimmt, während Substituenten an anderen C-Atomen keinen größeren Einfl. besitzen. Es wird vermutet, daß die Unterschiede bei k durch ster. Hinderungen während des Red.-Vorganges an der Katalysator-



fläche verursacht werden. (J. Amer. chem. Soc. 67. 272—76. Febr. 1945. Knoxville, Tenn., Univ., Dep. of Chem., Lehigh Univ., W. H. Chandler Chem. Labor.)

LEHWALD. D 227

**Hilton A. Smith und E. F. H. Pennekamp, Die katalytische Hydrierung von Benzolkernen.** 2. Mitt. *Die Hydrierung von Benzol und Monoalkylbenzolen.* (1. vgl. vorst. Ref.) Analog den l. c. beschriebenen Verss. werden Bzl., Toluol, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, n-Amyl-, n-Hexyl-, n-Nonyl-, Isopropyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl- u. Isoamylbenzol über PtO<sub>2</sub> in Essigsäure bei n. Temp. u. niedrigem Druck hydriert. Auch hier verlaufen die Hydrierungen in bezug auf den H<sub>2</sub>-Druck nach einer Rk. 1. Ordnung, in bezug auf den eingesetzten KW-stoff nach der 0. Ordnung u. sind abhängig von der Katalysatormenge. Durch Hydrierungen bei verschied. Temp. wird die Aktivierungsenergie für Bzl. mit 8000 kcal berechnet. Folgende Red.-Prodd. (in gleicher Reihenfolge) wurden erhalten [in ( ) k<sub>30</sub><sup>o</sup> für 1 g PtO<sub>2</sub>]: *Cyclohexan* [Kp. (alle Kpp. auf 760 mm korr.) 80,9°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4256 (650 · 10<sup>4</sup>)], *Methyl-* [Kp. 101,4—101,6°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4225 (402 · 10<sup>4</sup>)], *Äthyl-* [Kp. 131,8—132,0°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4324 (294 · 10<sup>4</sup>)], *n-Propyl-* [Kp. 156,7°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4363 (265 · 10<sup>4</sup>)], *n-Butyl-* [Kp. 181,3 bis 181,4°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4403 (244 · 10<sup>4</sup>)], *n-Amyl-* [Kp. 203,7—203,9°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4430 (263 · 10<sup>4</sup>)], *n-Hexyl-* [Kp. 224,6—224,7°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4454 (250 · 10<sup>4</sup>)], *n-Nonyl-* [Kp. 281,4—281,6°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4520 (252 · 10<sup>4</sup>)], *Isopropyl-* [Kp. 154,3—154,9°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4403 (216 · 10<sup>4</sup>)], *Isobutyl-* [Kp. 171,5—171,6°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4380 (150 · 10<sup>4</sup>)], *sek.-Butyl-* [Kp. 179,6 bis 179,8°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4454 (189 · 10<sup>4</sup>)], *tert.-Butyl-* [Kp. 171,7—171,8°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4463 (166 · 10<sup>4</sup>)] u. *Isoamylcyclohexan* [Kp. 196,5—196,6°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4418 (274 · 10<sup>4</sup>)]. — Mit Ausnahme von Toluol verlaufen die Hydrierungen bei den Alkylbenzolen schneller als bei den entsprechenden phenylsubstituierten Carbonsäuren (vgl. l. c.), bei den höheren Verbb. sind die k-Werte etwa gleich denen der höheren Carbonsäuren. Substitutionen an dem den Phenylring tragenden C-Atom bewirken eine Abnahme von k. (J. Amer. chem. Soc. 67. 276—78. Febr. 1945.)

LEHWALD. D 227

**Hilton A. Smith und E. F. H. Pennekamp, Die katalytische Hydrierung von Benzolkernen.** 3. Mitt. *Die Hydrierung von Polymethylbenzolen.* (2. vgl. vorst. Ref.) Im weiteren Verlauf der Unters. werden die Geschwindigkeitskonstanten (k) für die Hydrierung von o-, m- u. p-Xylol, Hemimellit, Pseudocumol, Mesitylen, Prehnit, Isoduro, Durol, Pentamethylbenzol, Hexamethylbenzol u. p-Cymol in Essigsäure bei niedriger Temp. u. Druck ermittelt. Analog den l. c. erhaltenen Ergebnissen verlaufen auch hier die Hydrierungen in bezug auf den H<sub>2</sub>-Druck nach einer Rk. 1. Ordnung, in bezug auf den eingesetzten KW-stoff nach der 0. Ordnung u. sind proportional der verwendeten Katalysatormenge. Folgende *substituierte Cyclohexane* wurden als Hydrierungsprodd. (in gleicher Reihenfolge) erhalten: *1,2-Dimethyl-* [Kp. (korr. auf 760 mm) 128,7—129,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4334—1,4345, k<sub>30</sub><sup>o</sup> (208 · 10<sup>4</sup>)], *1,3-Dimethyl-* [Kp. 121—122°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4239—1,4252, (320 · 10<sup>4</sup>)], *1,4-Dimethyl-* [Kp. 122,6—123,7°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4260—1,4282, (420 · 10<sup>4</sup>)], *1,2,3-Trimethyl-* [Kp. 151—151,2°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4292—1,4396, (93 · 10<sup>4</sup>)], *1,2,4-Trimethyl-* [Kp. 145,7—146,3°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4329 bis 1,4336, (189 · 10<sup>4</sup>)], *1,3,5-Trimethyl-* [Kp. 138,7—139,1°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4263—1,4268, (375 · 10<sup>4</sup>)], *1,2,3,4-Tetramethyl-* [Kp. 175,7—176,4°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4487—1,4500, (63 · 10<sup>4</sup>)], *1,2,3,5-Tetramethyl-* [Kp. 168,0—168,6°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4401—1,4413, (74 · 10<sup>4</sup>)], *1,2,4,5-Tetramethyl-* [Kp. 172,6—174,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4450—1,4466, (118 · 10<sup>4</sup>)], *Pentamethyl-* [Kp. 194,1—195,7°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4538—1,4554, (23 · 10<sup>4</sup>)], *Hexamethylcyclohexan* [F. 24°, Kp. 221,6—222,0°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4660—1,4673, (1,3 · 10<sup>4</sup>)] u. *p-Menthan* [Kp. 172,2—172,6°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4404—1,4406, (279 · 10<sup>4</sup>)]. (J. Amer. chem. Soc. 67. 279—81. Febr. 1945.)

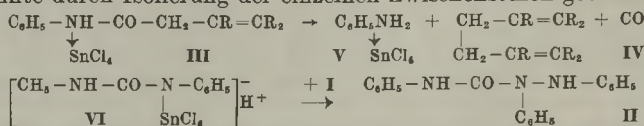
LEHWALD. D 227

**Lewis F. Hatch und George B. Roberts, Allylchloride.** 2. Mitt. *Katalytische Hydrolyse und Charakterisierung von 1,3-Dichlorpropen.* (1. vgl. C. 1947. 329.) 1,3-Dichlorpropen (I) wird durch Chlorierung von Propylen dargestellt. Die geometr. Isomeren sollen durch die Hydrolysegeschwindigkeit mit einer salzsauren Lösung von CuCl (II) best. werden, denn diese hängt direkt mit der Anlagerung von II an die Doppelbindung zusammen. Es wurde festgestellt, daß das tiefer sd.  $\alpha$ -Isomere von I trans-Struktur hat. *Hydrolysegeschwindigkeiten:* 0,2% II, 1,5% HCl (III) 30 Min.,  $\alpha$ -I 30%;  $\beta$ -I in III 73%; in 1,0% aq. NaOH (IV) 30 Min.  $\alpha$ -I 39%,  $\beta$ -I 32%; 1,5% HCl (V). 30 Min.  $\alpha$ -I 8%,  $\beta$ -I 4%; in III 60 Min. 3-Chlor-2-propenol-(1) (VI)  $\alpha$ -VI 5%,  $\beta$ -VI 6%.

Versuche: *1,3-Dichlorpropen* (I),  $\alpha$ -I, Kp.<sub>150</sub> 57,5°,  $\beta$ -I 64,8°, fraktioniert dest. Prod. der Hochtemperaturchlorierung von Propylen. — *3-Chlor-2-propenol-(1)* (VI),  $\alpha$ -VI, Kp.<sub>150</sub> 101°,  $\beta$ -VI 108°, aus I- $\alpha$  +  $\beta$  durch Hydrolyse mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. — *Katalyt. Hydrolyse* von I: zu Lsg. III gibt man I, erhitzt 2 Min. auf 80°, gibt NaOH-

Lsg. zu, Zunahme von Chlorionen wird quantitativ bestimmt. — *Katalyt. Hydrolyse* von VI: Beide Isomeren 60 Min. hydrolysiert. — Säure u. alkal. Hydrolyse von I: Hydrolyse in IV u. V 30 Min., Bedingungen sind gleich. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1196—98. 19/7. 1946. Austin, Tex., Üniv., Dep. of Chem.) E. ANDERS. D 227

John W. Baker und J. B. Holdsworth,  $\alpha$ -Methylenreaktionsfähigkeit bei Olefin-systemen. 2. Mitt. Die Reaktion zwischen Olefinen und Phenylisocyanat; Beweis für die katalytische Wirkung von Zinntetrachlorid. (1. vgl. C. 1945. II. 466, 3. vgl. C. 1950. II. 154.) Polymerisation von Olefinen des allg. Typs  $\text{CH}_2=\text{CR}=\text{CR}_2$  ( $\text{R}=\text{H}$  oder Alkyl) mit  $\text{SnCl}_4$  in Ggw. von Phenylisocyanat (I) bei Zimmertemp. u. unter absol. Ausschluß der Luftfeuchtigkeit während mehrerer Tage liefert als Bestandteil des nichtflüchtigen Polymerisationsanteils *N.N'.N''-Triphenylbiuret* (II). Die erwartete Bldg. von II wurde bei der Polymerisation von Propylen, Trimethyläthylen, Tetramethyläthylen, 1,1-Diphenylpropylen-(1), Cyclohexen u. 2-Methylcyclohexen-(1) beobachtet. Der Ablauf der Rk. wird so gedeutet, daß sich ein prim. gebildeter Olefin- $\text{SnCl}_4$ -Komplex,  $[\text{CH}_2=\text{CR}=\text{CR}_2 \cdot \text{SnCl}_4]^- \text{H}^+$ , mit I zu dem  $\text{SnCl}_4$ -Komplex des ungesättigten Anilids III umsetzt, das mit einem weiteren Olefin- $\text{SnCl}_4$ -Komplex das Olefin IV u. Anilin- $\text{SnCl}_4$  (V) liefert. Die weitere Umsetzung von V mit I führt über den Diphenylharnstoff- $\text{SnCl}_4$ -Komplex (VI) zu II. Dieser Reaktionsverlauf konnte durch Isolierung der einzelnen Zwischenstufen gestützt werden. —



Versuche: *Trimethyläthylen* (VII), Kp.<sub>760</sub> 37—37,5°, aus Dimethyläthylcarbinol mit wasserfreier Oxalsäure. — *Tetramethyläthylen* (VIII), Kp.<sub>766</sub> 70—72°, analog aus Dimethylisopropylcarbinol. — *1,1-Diphenylpropylen-(1)*, F. 52°, aus Diphenyläthylcarbinol mit  $\text{KHSO}_4$  bei 170°. — *2-Methylcyclohexen-(1)*, Kp. 108°, analog aus 1-Methylcyclohexanol. — *Vinylacetamid*, F. 61°, aus Vinylacetylchlorid.  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -methylvaleriansäureäthylester, Kp.<sub>16</sub> 83—85°, durch REFORMATZKI-Rk. aus Methyläthylketon u. Bromsigester. — *2-Methylpenten-(2)-säureäthylester*, Kp.<sub>14</sub> 58—63°, aus dem vorst. mit  $\text{KHSO}_4$  bei 170—180° (2 Std.). — *2-Methylpenten-(2)-säure*, Kp.<sub>15</sub> 102—103°, durch Verseifen des vorst. Esters mit sd. wss. NaOH. *Toluidid*, F. 84°. *Anilid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$ , F. 97° (Bzn.). — *Acetylmonovinylcarbanilid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ , F. 84,5°, aus Vinylacetanilid u. I (4 Tage), bei der Kristallisation des Rk.-Prod., aus der Mutterlauge. Liefert beim längeren Kochen mit wss. HCl Vinyl-essigsäure u. Diphenylharnstoff (F. 235°). — *Diphenylharnstoff-SnCl<sub>4</sub>*,  $3[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{CO}] \cdot 2\text{SnCl}_4$ , F. 215—220° (Zers., wird bei 190—200° schwarz), aus den Komponenten u. Waschen der entstandenen Emulsion mit Ligroin. — *Vinylacetanilid-SnCl<sub>4</sub>*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{SnCl}_4$ , analog, wenig stabiles hygroskop. Glas. — *N.N'.N''-Triphenylbiuret* (II), F. 151° (Methanol, a) aus Anilin u. Diphenylharnstoff in Ggw. von  $\text{SnCl}_4$ , b) aus Anilin- $\text{SnCl}_4$  u. I neben Diphenylharnstoff, c) aus Diphenylharnstoff- $\text{SnCl}_4$  mit I. Zers. bei 170—220° unter Gasentw., schmilzt dann bei 241° (Diphenylharnstoff). — Die Ausführung der Olefin-I- $\text{SnCl}_4$ -Rkk. erfolgte in einer Glasapp., die einen Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ermöglicht (Beschreibung u. Abb. vgl. Orig.). — Die Umsetzung von VII mit I u.  $\text{SnCl}_4$  in verschied. Mengenverhältnissen bei Zimmertemp. (7—8 Tage) liefert ein Prod., das bei 50°/0,1 mm von flüchtigen Bestandteilen u. überschüssigem I befreit, eine gelbbraune M. ergab; sie enthielt II (F. 150°) als kristallisiertes Produkt. *Anilin-SnCl<sub>4</sub>*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Sn}$ , neben dem vorst. als Nebenprod., oder aus den Komponenten; *Benzanilid*, F. 164°. In Abwesenheit von  $\text{SnCl}_4$  trat keine Rk. ein. — Die analoge Umsetzung von VIII u. Eindampfen des Rk.-Gemisches bei 25—85°/0,7—0,4 mm liefert I neben einer KW-stofffraktion, II u. einem schweren KW-stofföl. — Die Umsetzung von Propylen mit I u.  $\text{SnCl}_4$ , durch Einleiten von Propylen in die Rk.-Mischung während 634 Std., liefert nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile (55°/12 mm) ein festes Prod., aus dem mit sd. Ligroin, Ae. u. Methanol II isoliert werden kann. Die analoge Umsetzung von 1,1-Diphenylpropylen-(1), Cyclohexen u. 2-Methylcyclohexen-(1) mit I u.  $\text{SnCl}_4$  liefert ebenfalls geringe Mengen II. — Die Umsetzung von Vinylacetanilid mit  $\text{SnCl}_4$  u. VII (4 Tage) liefert neben CO u. einem flüchtigen Prod. eine feste M., die bei der Ozonolyse *Formaldehyd* bildet. — *Polymere KW-stoffe*, Kp.<sub>15</sub> 55—65°, Kp.<sub>14</sub> 109—114° u. Kp.<sub>0,8</sub> 104—110°, aus VII u.  $\text{SnCl}_4$  zwischen Pt-Elektroden von 110 Volt (24 Std.). Die niedrigste Fraktion liefert bei der Ozonolyse in Ligroin bei 0° *Acetaldehyd* (2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 147°, *Dimedon*verb.,



F. 137—138°) u. ein kampherähnliches Öl (*Semicarbazon*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub>, F. 159°). — *tert.*-Amylacetessigsäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, Kp. 104°, aus Acetessigester u. Amylbromid in alkoh. Na-Alkoholat. *Semicarbazon*, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, F. 110° (Ae. + Bzn.). — 4,4-Dimethyl-n-hexanon-(2), aus dem vorst. mit sd. konz. HCl (24 Std.). *Semicarbazon*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub>, F. 173° (Ae.). (J. chem. Soc. [London] 1945. 724—32. Nov. Leeds, Univ.) GOLD. D 227

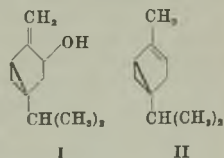
R. D. Snow und F. E. Frey, *Die Reaktion von Schwefeldioxyd mit Olefinen: Das Grenztemperaturphänomen*. Die Rk.-Geschwindigkeit der durch O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Alkali, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> usw. katalysierten Rk. einfacher Olefine mit SO<sub>2</sub> zu Polysulfonen höheren Mol.-Gew. nimmt mit steigender Temp. ab u. wird bei einer für jede Olefinart charakterist. „Grenztemp.“ (1) („ceiling temperature“) 0. I ist unabhängig von der Konz. der Lsg., u. der Rk.-Abbruch wird wahrscheinlich durch einen kurzlebigen Inhibitor verursacht, der sich erst bei I bilden kann u. unterhalb von I wieder zers., da anschließende Temp.-Erniedrigung die Rk. wieder anlaufen läßt. Folgende I-Werte wurden festgestellt: Propylen 87—89°, Isobutylen 4—5°, Buten-(1) 63—66° u. Gemisch aus cis-trans-Buten-(2) 43—45°. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2417—18. Dez. 1943. Bartlesville, Okla., Phillips Petroleum Co.) LEHWALD. D 227

C. F. Woodward, C. O. Badgett und J. J. Willaman, *Katalytische Dampfphasenoxydation von Nicotin zu Nicotinnitril*. Beim Überleiten von Nicotindämpfen im Gemisch mit Luft über V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei erhöhter Temp. findet Oxydation zu *Nicotinnitril* (I) (im günstigsten Fall 51,5% Ausbeute) statt, das als schwerkondensierbarer Dampf entweicht u. elektr. niedergeschlagen werden mußte. Mit Ausnahme von HCN wurden in dem Oxydationsgemisch keine weiteren hydrolysierbaren Prodd. festgestellt. Zur Best. der Ausbeute wird I durch 2std. Kochen in konz. HCl zu *Nicotinsäure* hydrolysiert, der Abdampfdruckstand mit NaOH bei p<sub>H</sub> 9,2 kurz gekocht u. mit Cu(II)-Acetat bei p<sub>H</sub> 2,9 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), später 3,6 als schwerlösl. *Cu-Nicotinat* gefällt. Vgl.-Vers. mit bekannter Menge I ergaben 94,9%ig. Fällung. Als wirksamster Katalysator erwies sich poröses V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, das durch Zusatz von Essigsäure zu einer sd. wss. Lsg. von (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> u. Trocknen bei 150° hergestellt wurde. Für kontinuierliche Verff. ist dieser Katalysator nicht geeignet. Als weitere Katalysatoren wurden (in der Reihe abnehmender Wirksamkeit) geschm. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf porösen Platten, auf säurebehandeltem Ton, auf Al, im Gemisch mit MoO<sub>3</sub>, mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. auf Ton untersucht. Die Rk. beginnt bei 375°, erreicht bei 400° eine Maximalausbeute u. nimmt bei höherer Temp. wieder langsam ab. Bei einem metall. Reaktionsrohr von ½ in. Durchmesser wurde als günstigste Raumgeschwindigkeit (= Liter Gasgemisch/Std. : Liter Katalysatorfüllung) die Kennzahl 6000—50000 ermittelt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 540—44. Juni 1944. Philadelphia, Pa., US Dep. of Agric., Eastern Reg. Res. Labor.) LEHWALD. D 227

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

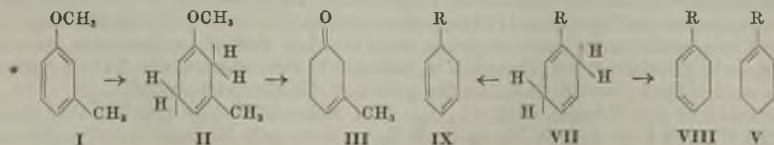
Arthur J. Birch, *Reduktion durch Lösen von Metallen*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1946. I. 728.) Die Red. einiger substituierter Vinylcarbinole mit Na u. Alkoholen in fl. NH<sub>3</sub> wird beschrieben, die Voraussetzungen für die Red. u. die Beziehung zwischen Struktur u. der Stellung der Doppelbindung der Prodd. untersucht. — Die Red. von *D-Sabinol* (I) lieferte *L-α-Thujen* (II), dessen Konst. durch Oxydation zu *D-α-Thujaketonsäure* sichergestellt werden konnte. *1-Vinylcyclohexanol*, das durch Red. von *1-Äthinylcyclohexanol* mit Na u. A. in fl. NH<sub>3</sub> erhalten wurde, ergab bei der weiteren analogen Red. *Äthylidencyclohexan*. Ebenso konnte *1-Δ<sup>1</sup>-Heptylcyclohexanol* in *1-Δ<sup>1</sup>-Heptylcyclohexanol* (III) übergeführt werden. Bei den Alkoholen der Benzol- u. Furanreihe entstanden nach diesem Red.-Verf. die entsprechenden Alkylbenzole u. Alkylfurane. Nur im Falle von *p*-Methoxyphenylcarbinol konnte hierbei eine Kernhydrierung beobachtet werden. Im allg. ergab sich, daß bei der Red. aliphat. Doppelbindungen Phenylgruppen aktivierend wirken, während Alkylgruppen eine Hemmung ausüben. So bleibt 4-Oxy-*Δ<sup>2</sup>-oceten* im wesentlichen unverändert u. Carveol u. III können nicht red. werden. — Der Mechanismus der Red. wird besprochen. Es kann angenommen werden, daß ein mesomeres Anion als Zwischenstufe gebildet wird; *Geraniol* u. *Linalol* liefern ebenso wie *3-Oxy-1-phenyl-Δ<sup>1</sup>-buten* u. *1-Oxy-1-phenyl-Δ<sup>2</sup>-buten* die gleichen Kohlenwasserstoffe.

Versuche: *L-α-Thujen* (II), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, Kp. 155—156°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4555, D<sub>4</sub><sup>19</sup> 0,8332, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —29,7°, aus I in A. mit Na in fl. NH<sub>3</sub> u. Zers. mit Wasser. *1-α-Thujennitrol-*



*piperidin*, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>, F. 180° (A., Essigester), mit Nitrosochlorid u. Piperidin auf dem Wasserbad, Prismen; [α]<sub>D</sub> -120,9° (6% in Pyridin). — *D-α-Thujaketonsäure*, F. 74—75°, aus II durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub>; 58%. *Semicarbazon*, F. 197—198°. — *β-Thujaketonsäure*, F. 78—79°, aus vorst. bei 130°. *Semicarbazon*, F. 202°. — *D-Carveol*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O, [α]<sub>D</sub> +98° (10 cm); bleibt bei der Red. prakt. unverändert. Liefert bei der Dest. mit Jod ein Prod. [Kp. 177—180°], das Δ<sup>1.5-8(9)</sup>-*p-Menthatrien* enthält; *Maleinsäureanhydridaddukt*, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, F. 84—87° (wss. A.). — *1-Vinylcyclohexanol*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O, Kp.<sub>15</sub> 75°, aus 1-Äthylcyclohexanon in A. u. fl. NH<sub>3</sub> durch Eintragen von Na, Eindampfen u. Zers. mit W.; Öl mit campherähnlichem Geruch. — *Äthylidencyclohexan*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>, Kp. 135—136°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4622, aus vorst. in A. + Ae. mit Na in fl. NH<sub>3</sub> oder aus vorvorst. mit überschüssigem Na u. Alkohol. *Nitrolpiperidin*, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>, F. 107—108° (A.), Prismen. *Nitrosochlorid*, F. 131—132° (Bzl.); liefert mit Pyridin auf dem Wasserbad *1-Acetyl-Δ<sup>1</sup>-cyclohexen* [*2,4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 203°]. — *1-Δ<sup>1</sup>-Heptylcyclohexanol*, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O, Kp.<sub>11</sub> 133—134°, durch Kochen von Äthyl-MgJ mit Heptin-(1) am Rückfluß u. Zugabe von Cyclohexanon unter Kühlen mit Eis; viscoses Öl. — *1-Δ<sup>1</sup>-Heptylcyclohexanol*, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O, Kp.<sub>11</sub> 130°, aus vorst. in Ae. u. A. mit einer Lsg. von Na in fl. NH<sub>3</sub>. — *Δ<sup>2(3)</sup>-Oceten*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O, Kp.<sub>755</sub> 122—124°, n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,4150, aus vorst. in A. u. fl. NH<sub>3</sub> durch Eintragen von Na, neben einer höher sd. Fraktion vom Kp.<sub>12</sub> 80°. — *1-Phenyl-Δ<sup>2</sup>-buten*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, Kp. 183—184°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5102, a) analog aus 3-Oxy-1-phenyl-Δ<sup>1</sup>-buten, b) aus 1-Oxy-1-phenyl-Δ<sup>2</sup>-buten. — *3-Oxy-1-phenylbutan*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O, Kp.<sub>10</sub> 123°, als Nebenprod. des vorst. nach a). *Phenylurethan*, F. 115° (A.), Nadeln. — *1-Phenyl-3-methyl-Δ<sup>2</sup>-buten*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>, Kp. 202—204°, n<sub>D</sub><sup>17</sup> 1,5158, analog aus 3-Oxy-1-phenyl-3-methyl-Δ<sup>1</sup>-buten. *Dibromid*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>, F. 62—63° (A.), Tafeln. *Nitrosochlorid*, F. 154° (Bzl.), Nadeln. — *3-Oxy-1-phenyl-3-methylbutan*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O, Kp.<sub>15</sub> 125—126°, als Nebenprodukt. *Phenylurethan*, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, F. 138—139°. — *Toluol*, Kp. 109—110°, n<sub>D</sub><sup>17</sup> 1,4998, aus Benzylalkohol in 2,2 Molen. A. u. in der 30fachen Menge fl. NH<sub>3</sub> mit 2,2 Atomen Na (45 Min.). *2,4-Dinitrotoluol*, F. 71°. — *Äthylbenzol*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>, Kp. 134—135°, n<sub>D</sub><sup>17</sup> 1,4972, analog aus Phenylmethylcarbinol. — *Isopropylbenzol*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>, Kp. 149—150°, n<sub>D</sub><sup>17</sup> 1,4944, aus Phenylmethylcarbinol. — *n-Amylbenzol*, Kp. 199—201°, n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,4913, aus Phenylmethylcarbinol. — *p-Tolylmethyläther*, Kp. 175—177°, aus *Anisylalkohol* [*p-Nitrobenzoat*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N, F. 91—92°; 29%. — *Dihydro-p-tolylmethyläther*, als Nebenprod.; 7%. *Semicarbazon*, F. 188—189° (A.), Nadeln. — *2-Methylfuran*, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O, Kp. 63—65°, n<sub>D</sub><sup>17</sup> 1,4362, aus *Furfurylalkohol* [*p-Nitrobenzoat*, C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N, F. 75°], durch Eintropfen seiner alkohol. Lsg. in eine Lsg. von Na in fl. NH<sub>3</sub>; 20%. Neben 38% unverändertem Alkohol. — *2-Amylfuran*, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O, Kp. 162°, aus *Furfurylbutylcarbinol* [C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>15</sub> 105°, erhalten aus Furfurol u. Butyl-MgBr], neben 82% unverändertem Carbinol; 3,5%. (J. chem. Soc. [London] 1945. 809—13. Nov. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.) GOLD. 460

Arthur J. Birch, *Reduktion durch Lösen von Metallen*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) *m-Tolylmethyläther* (I) liefert bei der Red. mit der berechneten Menge Na u. A. in fl. NH<sub>3</sub> eine Dihydroverb. II, die mit NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. in *3-Methyl-Δ<sup>3</sup>-cyclohexanon* (III) übergeht. Seine Konst. konnte durch Absorptionsmessungen beim Dinitrophenylhydrazon u. Semicarbazon sichergestellt werden. Dimethylaminoalkylbenzole, z. B. *Dimethyl-m-toluidin* (IV), zeigen die gleiche Orientierung der H<sub>2</sub>-Aufnahme. Die Red. von Methoxy- u. Dimethylaminodihydroalkylbenzolen mit der berechneten Menge Na in fl. NH<sub>3</sub> führt zu den Alkylderivv. (V, R = OCH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), der Enolform von Cyclohexanon; im Falle der Tolylmethyläther konnte neben anderen KW-stoffen *Methyl-Δ<sup>1</sup>-cyclohexen* (VI) isoliert werden. Es kann angenommen werden, daß die Red. der Dihydroverb. durch eine Isomerisierung des durch Na entstandenen Anions VII zu VIII eingeleitet wird, das dann leichter red. werden kann; die Verschiebung der Doppelbindung kann aber auch zu IX erfolgen, womit die Bldg. von KW-stoffen eine Erklärung findet. Hexamincalcium liefert prinzipiell die gleichen Ergebnisse wie Na in NH<sub>3</sub>, doch verläuft die prim. Addition von H<sub>2</sub> im Verhältnis zur Isomerisation u. weiteren Red. langsamer. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von EINHORN u. EHRET [1897] kann die Red. mit Hexamincalcium durch die Ggw. kernständiger Halogenatome erleichtert werden.





Versuche: Meth. A: Red. mit Na u. einem Überschuß von A. in fl. NH<sub>3</sub>. Meth. B: Das nach Meth. A erhaltene Prod. wird mit Na in fl. NH<sub>3</sub> nochmals reduziert. Meth. C: Red. einer äther. Lsg. mit Hexaminalcium. —  $\Delta^2$ -Cyclohexanon, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O, aus Dimethylanilin nach Meth. A, Kp. 163—167°,  $\lambda_{\max}$  = 2245 Å ( $\epsilon$  = 8440); 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, F. 165—166°; Semicarbazon, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>, aus W., F. 161—162°,  $\lambda_{\max}$  = 2627 Å ( $\epsilon$  = 16460).  $\Delta^3$ -Cyclohexanon, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O, 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus A. orangefelbe Platten, F. 131—132°,  $\lambda_{\max}$  = 3690 Å ( $\epsilon$  = 18700); Semicarbazon, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>, aus W. Nadeln, F. 146—147°,  $\lambda_{\max}$  = 2288 Å ( $\epsilon$  = 12350). Cyclohexanon, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O, aus Dimethylanilin nach Meth. B oder C, F. 150—152°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, orangefelbe Platten, F. 155—156°. — Dihydrodimethyl-*o*-toluidin, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N, Kp.<sub>14</sub> 75—84°; 6-Methyl (X) u. wenig 2-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexanon (XI), C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O, nach der Hydrolyse der Dihydroverb., Kp. 164—167° u. Kp. 167—174°; X-Semicarbazon, F. 172°, XI-Semicarbazon, 198—200°; X-2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, orangefarbene Prismen, F. 156 bis 157°, XI-2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, dunkelrote Platten, F. 198 bis 199°; 6-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexanon-2,4-dinitrophenylhydrazino-2,4-dinitrophenylhydrazon, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>8</sub>, aus Pyridin F. 176—177°. — 2-Methylcyclohexanon (XII), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O, nach Meth. B, besser C, Kp. 162—164°, 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus A. orange Platten, F. 132—133°,  $\lambda_{\max}$  = 2263 Å ( $\epsilon$  = 2085), neben wenig X. — X u. XI gleichfalls aus *o*-Tolylmethyläther nach Meth. A u. C; Meth. B liefert XII u. wenig VI, Nitrolpiperidin, F. 146—147°. — 3-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexanon (XIII), C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O, aus IV nach Meth. A oder C, Kp. 190—195°,  $\lambda_{\max}$  = 2320 Å ( $\epsilon$  = 11290); 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus Bzl. + A. dunkelrote Platten, F. 173 bis 174°; Semicarbazon, aus A. Prismen, F. 200—201°,  $\lambda_{\max}$  = 2640 Å ( $\epsilon$  = 24500); Semicarbazido-Semicarbazon, F. 214°. — 3-Methyl- $\Delta^3$ -cyclohexanonsemicarbazon (XIV), aus der rohen Dihydroverb. mit Semicarbazid, aus A. Platten, F. 158—159°,  $\lambda_{\max}$  = 2283 Å ( $\epsilon$  = 11410), wird in sd. wss. alkoh. Semicarbazidhydrochlorid zum XIII-Semicarbazon isomerisiert. — 3-Methylcyclohexanon (XV), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O, zusätzlich nach Meth. B, 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus Bzl. + A. orange Prismen, F. 156—157°; Semicarbazon, aus A. Prismen, F. 181—182°. — XIV, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O, durch Hydrolyse der aus I nach Meth. A als Öl erhaltenen Dihydroverb. vom Kp. 168 bis 170°; Kp.<sub>18</sub> 70°,  $\lambda_{\max}$  = 2330 Å ( $\epsilon$  = 2050), enthaltend 16% XIII; Semicarbazon, Platten, F. 159—160°. Die Dihydroverb. liefert 94% XIII-2,4-Dinitrophenylhydrazon. Nach Meth. C entsteht außer XIII noch VI, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>, das nach Meth. B im wesentlichen gebildet wird, Kp. 105—112°, im Isomeren Gemisch, Nitrolpiperidin, C<sub>9</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>, F. 147—148°, neben etwas XV. — 4-Methyl- $\Delta^3$ -cyclohexanon, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O, aus Dimethyltoluidin nach Meth. A, Kp.<sub>755</sub> 169—172°, Kp.<sub>17</sub> 74°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, orange Prismen, F. 120—121°,  $\lambda_{\max}$  = 3680 Å ( $\epsilon$  = 20200), läßt sich mit sd. alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 4-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexanon-2,4-dinitrophenylhydrazon umwandeln; aus Bzl. + A. dunkelrote Prismen, F. 173—174°,  $\lambda_{\max}$  3830 Å ( $\epsilon$  = 22150); das freie Keton wird nur in einem geringen Umfang umgelagert. — 4-Methylcyclohexanon (XVI), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O, nach Meth. B, Kp. 165—172°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, F. 133—134°; Semicarbazon, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>, aus A. Prismen, F. 196°. — VI + XVI gleichfalls aus *p*-Tolylmethyläther nach Meth. B. — 4-Isopropyl- $\Delta^3$ -cyclohexanon, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O, aus Dimethyl-*p*-cumidin nach Meth. A; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus A. goldgelbe Platten, F. 107—108°, läßt sich mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 4-Isopropyl- $\Delta^2$ -cyclohexanon-2,4-dinitrophenylhydrazon, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus Bzl. + A. orangefarbene Prismen vom F. 135—136°, isomerisieren. Aus 2,4-Dimethylanisol ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, orangefarbene Prismen, F. 164—165°, nach Meth. A u. B, 70% *m*-Xylenol, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O, F. 164—165°; 2,4-Dimethylphenoxyessigsäure, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, F. 138—139°. — 2-Keto-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydronaphthalin, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O, aus 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin nach Meth. A, Kp.<sub>12</sub> 117°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus Bzl. + A., F. 176—177°, wird in sd. alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 2-Keto-2.3.4.5.6.7.8.10-oktahydronaphthalin-2,4-dinitrophenylhydrazon, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, isomerisiert. — Dimethylcyclohexen, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>, aus 2,5-Dihydro-*m*-xylol oder *m*-Xylol nach Meth. C, Kp. 124—129°,  $n_D^{20}$  1,4530; Nitroschlorid, aus Bzl. Prismen, F. 137—138°, Nitrolpiperidin, C<sub>9</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>, aus A. Prismen, F. 157 bis 158°. — *p*-Bromanisol liefert nach Meth. C Anisol u.  $\Delta^3$ -Cyclohexanon, 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 132—133°; ähnliche Enthaloxyenierungsrrk. zeigen *o*-Chloranisol u. 4-Chlor-2-methoxytoluol. (J. chem. Soc. [London] 1946. 593—97. Juli.)

GOLD. 460

Herbert H. Hodgson, Edward R. Ward und John S. Whitehurst, Die bevorzugte Reduktion von Nitrogruppen in Polynitroverbindungen. 2. Mitt. Die Darstellung von 3,6-Dinitronaphthylendiamin-(1,8) aus 1,3,6,8-Tetranitronaphthalin. (1. vgl. C. 1944.

I. 423.) Nach der modifizierten Meth. von DHAR (J. chem. Soc. [London] 117. [1920.] 1001) wurde 1.8-Dinitronaphthalin (I) zu 1.3.6.8-Tetranitronaphthalin (II) dinitriert. II entstand ferner durch Mononitrierung von 1.3.8-Trinitronaphthalin (III). Durch eine HCl-gesätt. Lsg. von SnCl<sub>2</sub> in Eisessig wurde II in 3.6-Dinitronaphthylendiamin-(1.8) (IV) verwandelt, aus dem zur Identifizierung durch Tetrazotierung u. anschließende SANDMEYER-Rk. 1.8-Dichlor- (V) u. 1.8-Dibrom-3.6-dinitronaphthalin (VIII) durch Rk. mit Aceton 5.8-Dinitro-2.2-dimethyl-1.3-dihydroperimidin (VI) u. durch Desaminierung 2.7-Dinitronaphthalin (VII) dargestellt wurde. Es wurden bei vorst. Red. somit lediglich die α-NO<sub>2</sub>-Gruppen erfaßt.

Versuche: II, F. 207°, a) aus I in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,84) durch Zutropfen von HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) unterhalb 75° u. 2½std. Erwärmen auf 90°; Nadeln aus sd. Toluol; 45% (Ausbeute); löst sich in Aceton + 10% wss. NaOH blaurot; b) aus I durch Nitrierung zunächst unter 75° zu III (F. 223°, gelbliche Nadeln aus Aceton; 60%) u. dann aus 25 g hiervon bei 80–90°; 13 g. — IV, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, Zers. bei 220°, aus 10 g II in Eisessig u. HCl gesätt. 10%ig. SnCl<sub>2</sub>-Lsg. in Eisessig unter 35–40° u. Rühren. Filtrieren u. Gießen in W., rotorangefarbene Prismen aus Eisessig; 4 g; das Hydrochlorid wird durch Feuchtigkeit hydrolysiert. — VI, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, F. 241° (Zers.), aus IV in Aceton, rote Nadeln; 100%. — V, C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 222°, aus 1,5 g IV in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch Diazotieren, Gießen in Eisessig unter 20° u. Zufügen des Diazoniumsalzes zu CuCl in HCl, orangegelbe Stäbchen aus Eisessig; 1,4 g. — VIII, C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, F. 210°, aus 1,5 g IV analog V; gelborangefarbene Stäbchen aus Eisessig; 1 g. — VII, F. 232°, aus vorst. Diazoniumsalzlg. durch Gießen in Cu<sub>2</sub>O + A. bei 70°, Rühren, Gießen in W. u. Ausäthern; gelbe Nadeln aus 50%ig. Essigsäure. (J. chem. Soc. [London] 1945. 454–55. Juli. Huddersfield, Techn. Coll.) LEHWALD. 460

Herbert H. Hodgson und Edward R. Ward, *Die bevorzugte Reduktion von Nitrogruppen in Polynitroverbindungen*. 3. Mitt. *Pikrinsäure und 3.5-Dinitro-o-kresol. Eine fast quantitative Darstellung von Pikraminsäure*. (2. vgl. vorst. Ref.; vgl. auch C. 1945. II. 1176.) Vff. best. die Ausbeuten bei der partiellen Red. von *Pikrinsäure* (I) in alkal. Lsg. bei 60° zu *Pikraminsäure* (II). Als Red.-Mittel wurden angewendet: NaHS, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub> bzw. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S allein oder Gemische dieser Reagentien. Die besten Ausbeuten (96%) ergab die Red. von I in wss. Methanol mit Na<sub>2</sub>S in Ggw. von NaHCO<sub>3</sub> nach der von Vff. schon früher (l. c.) beschriebenen Methode. Bei Anwendung von A. statt Methanol als Lösungsm. ist die Red. bei 60° nur gering, bei 80° entstehen neben 55% II direktfärbende Sulfidfarbstoffe. Diese Nebenprodd. bilden sich auch bei der Red. von I in wss. Lsg., zu dieser Rk. wird weniger Na<sub>2</sub>S verbraucht als zur Bldg. von II. Vff. vermuten, daß in dem Na<sub>2</sub>S-NaHCO<sub>3</sub>-Methanol-Gemisch die konstant geringere Alkalität die Entstehung der Farbstoffe verhindert. — 3.5-Dinitro-o-kresol u. 2.4-Dinitrophenol werden nach der geschilderten Meth. nur schwer partiell red., hier ist die Bldg. von Sulfidfarbstoffen begünstigt. Bei der Rk. entstehen 5-Nitro-3-amino-o-kresol bzw. 4-Nitro-2-aminophenol. — Bei allen Redd. wurde eine Induktionsperiode beobachtet, nach der die Rk. rasch fortschreitet; Zusatz von NaHCO<sub>3</sub> beeinflusst die Red.-Geschwindigkeit in Methanol stark, in W. nicht. — III, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus Toluol oder W., F. 176°, gibt beim Diazotieren 5-Nitro-2-oxo-3-diazotoluol, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Kristalle, F. 123° (Zers.). Durch SANDMEYER-Rk. dieser Verb. entsteht 3-Chlor-6(5? Der Referent)-nitro-o-kresol, fleischfarbene Platten aus 80%ig. Essigsäure, F. 122°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 663–65. Okt.) KRESZE. 460

Herbert H. Hodgson und Edward R. Ward, *Die bevorzugte Reduktion von Nitrogruppen in Polynitroverbindungen*. 4. Mitt. *Die Darstellung von 4.5-Dinitro-2-aminonaphthalin aus 1.3.8-Trinitronaphthalin und ein Vergleich der Natriumsulfidreduktion mit zugänglichen Dinitronaphthalinen*. (3. vgl. vorst. Ref.; vgl. auch C. 1947. 1846.) Die Monored. von 1.3.8-Trinitronaphthalin mit methanol. Na<sub>2</sub>S in Ggw. von NaHCO<sub>3</sub> liefert 4.5-Dinitro-2-aminonaphthalin (I), aus dem durch Desaminierung 1.8-Dinitronaphthalin (III) entsteht. Wird die Red. mit unzureichenden NaHCO<sub>3</sub>-Mengen durchgeführt, so bilden sich alkalilösl. Farbstoffe, in Abwesenheit von CH<sub>3</sub>OH sulfid. Farbstoffe u. bei der Red. mit H<sub>2</sub>S in Pyridin oder wss. alkoh. NH<sub>4</sub>OH Harze. I läßt sich nur zu 1-Brom-4.5-dinitro-2-aminonaphthalin (II) bromieren, wie die Desaminierung zu 1-Brom-4.5-dinitronaphthalin zeigt, u. kann nicht in ein p-Toluolsulfoderiv. verwandelt werden. Von II konnte ein *Monoacetylderiv.* hergestellt werden. Nach der Diazotierung u. der SANDMEYER-Rk. gelang aus II die Gewinnung von 1.2-Dibrom-4.5-dinitronaphthalin. Analog wurde aus I 2-Chlor-4.5-dinitronaphthalin erhalten. Die Red. von 1.5-Dinitronaphthalin ergab 5-Nitro-1-aminonaphthalin, von 1.6-Dinitronaphthalin 5-Nitro-2-aminonaphthalin, dagegen wurden aus III nur sulfid. Farbstoffe erhalten.



Versuche: I, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, F. 232°, aus 1.3.8-Trinitronaphthalin + NaHCO<sub>3</sub> in sd. CH<sub>3</sub>OH. durch Zufügen von wss. alkoh. Na<sub>2</sub>S + NaHCO<sub>3</sub> unter Rühren, Verdünnen u. Abtrennen über das Hydrochlorid; orangefarbene Stäbchen aus 50%ig. Aceton; 25% (Ausbeute). *Acetylderiv.*, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, F. 296°, gelbe Nadeln aus 50%ig. Pyridin. — III, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 168° (A.), aus I durch Diazotieren in Eisessig + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unterhalb 20°, Erwärmen mit Cu<sub>2</sub>O in A. bei 70° unter Rühren u. Verdünnen mit W.; gibt in sehr verd. sd. methanol. Lsg. mit Na<sub>2</sub>S eine violette Färbung. — 2-Chlor-4.5-dinitronaphthalin, C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 163°, aus I durch Diazotieren u. Behandeln mit Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in HCl wie vorst.; gelbe Stäbchen; 70%. — II, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br, F. 176°, aus 0,8 g I + Br<sub>2</sub> in Chlf. bei 5° u. Hydrolysieren des Hydrobromids mit NH<sub>4</sub>OH; gelbe Nadeln aus 50%ig. Pyridin; gibt in sd. A. mit Na<sub>2</sub>S violette Färbung. *Acetylderiv.*, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Br, F. 260°; gelbe Nadeln aus Essigsäure. — 1-Brom-4.5-dinitronaphthalin, C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 170°, aus 0,5 g II durch Diazotieren u. Behandeln mit Cu<sub>2</sub>O wie oben; gelbe Nadeln aus A.; 0,2 g. — 1.2-Dibrom-4.5-dinitronaphthalin, C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, F. 161°, aus II durch Diazotieren u. SANDMEYER-Rk. mit Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>; gelbe Kristalle aus sd. A.; gibt in sd. A. mit Na<sub>2</sub>S violette Färbung. — 5-Nitro-1-aminonaphthalin, F. 122°, aus 1.5-Dinitronaphthalin; 50%. — 5-Nitro-2-aminonaphthalin, analog aus 1.6-Dinitronaphthalin; 55%. (J. chem. Soc. [London] 1945. 794—96. Nov.) LEHWALD. 460

M. S. Kharasch, Kenneth Eberly und Morton Kleiman, *Carboxylierung*. 4. Mitt. *Direkte Einführung der Chlorformyl(—COCl)-Gruppe in alicyclische und aliphatische Säurechloride*. (3. vgl. C. 1944. II. 938.) Aliphat. u. aliphat.-aromat. substituierte Säurechloride werden durch Rk. mit Trichlormethylchlorformiat (Diphosgen) unter Bldg. disubstituierter Malonylchloride carboxyliert, wobei tert. H leicht, prim. H nicht substituiert wird.

Versuche: *Cyclohexan-1.1-dicarbonsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, F. 176—178° (Zers.), durch 10std. Erhitzen von 8,3 g Diphosgen mit 7 g Cyclohexan oder 4 g Hexahydrobenzoylchlorid mit 5,4 g Diphosgen im Rohr bei 225°, folgender Hydrolyse mit H<sub>2</sub>O u. Kristallisation des Rückstandes aus Ae.-Ligroin, farblose Kristalle; 3 bzw. 81% (Ausbeute). *Hexahydrobenzamid*, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON, F. 186°, durch Decarboxylierung von vorst. Verb. bei 200° u. Rk. mit SOCl<sub>2</sub> u. NH<sub>3</sub>. *Cyclohexan-1.1-dicarbonsäurediamid*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 261°, aus der Rk.-Mischung von Cyclohexan mit Diphosgen u. wss. NH<sub>3</sub>, aus verd. A. farblose Kristalle. — *Dimethylmalonylchlorid*, Kp.<sub>749</sub> 153—159°, durch 10std. Erhitzen von 3 g Isobutyrylchlorid mit 2 g Diphosgen im Rohr bei 225° u. Dest. des Rohprod.; 70%. — *Dimethylmalonsäure*, F. 187°, durch Hydrolyse des Chlorids. — Analog wurden erhalten: *Diäthylmalonylchlorid*, Kp. 190—194°; 90%. — *Diäthylmalonsäurediamid*, F. 224—226°. — *Methylmalonsäure*, F. 132 bis 133° (Zers.), durch Hydrolyse des Chlorids mit W., farblose Kristalle aus Ae.-Ligroin; 15%. — *Phenylmalonsäure*, durch 10std. Erhitzen von 4 g Phenylacetylchlorid mit 5,1 g Diphosgen im Rohr bei 150—175° u. anschließender Hydrolyse mit W.; 1,4%. — *Äthylbutylmalonylchlorid*, Kp. 190—220°, durch 10std. Erhitzen von 3,5 g Propionylchlorid mit 7,5 g Diphosgen in einer Stahlbombe bei 225°; 30%. — *Äthylbutylmalonsäure*, F. 116—117°. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2975 bis 2977. Dez. 1942. Chicago, Ill., Univ., George Herbert Jones Labor.)

BACH. 460

Ernst Berliner, *Der Mechanismus von Cyclisierungsreaktionen*. 9-Methyl-1.2- (bzw. 3.4)-benzacidin, 9-Methyl-1.2.3.4-dibenzacidin u. 9-Phenyl-1.2.5.6- (bzw. 1.2.7.8)-dibenzfluoren werden durch Cyclisierung der entsprechenden Methylketone oder Dinaphthylphenylcarbinole mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl in Eisessig dargestellt. Dabei wird gezeigt, daß der erste Schritt in der Cyclodehydratisierungsrk. die Bldg. eines positiv geladenen Restes ist, gefolgt von einer elektrophilen aromat. Substitution.

Versuche: *o*-[ $\alpha$ -Naphthyl]-aminoacetophenon (I), C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>ON, F. 96,4—97,2°, durch 3std. Sieden von 2,4 g *o*-Aminoacetophenon, 4 g  $\alpha$ -Bromnaphthalin, 5 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 0,3 g Cu-Pulver in 50 ml Nitrobenzol, Dampfdest. u. Aufnehmen des Rückstandes in Ae.-Bzl., aus A.-Bzl. gelbe Prismen. — 9-Methyl-3.4-benzacidin, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N, F. 111,6—112,2°; durch 10 Min. Erhitzen einer Lsg. von 3 g I in 25 ml Eisessig mit 3 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem Dampfbad entsteht das Acidinsulfat, das nach Filtrieren mit konz. NH<sub>3</sub> zerlegt wird; aus A. gelbe Prismen. *Pikrat*, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, F. 251—255° (Zers.), gelbe Nadeln aus Aceton. — *o*-[ $\beta$ -Naphthyl]-aminoacetophenon (II), C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>ON, Kp.<sub>6</sub> 195—196°, wie I; das nach Dampfdest. verbleibende Öl wird destilliert. — 9-Methyl-1.2-benzacidin, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N, F. 145—145,2°, durch 15 Min. Erhitzen von 4 g II mit 25 ml Eisessig u. 4 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Gießen auf Eis u. Füllen

des Filtrates mit konz. NH<sub>3</sub>, aus Bzl.-Ligroin gelbe Platten. *Pikrat*, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> (im Orig. irrtümlich C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>; der Referent), F. 245—248° (Zers.), aus Aceton gelbe Nadeln. — 9-Methyl-1.2.3.4-dibenzacridin, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N, F. 121,4—122,4°, durch Rk. von o-Aminoacetophenon u. 9-Bromphenanthren analog I u. 25 Min. Erhitzen des nach Dampfdest. verbleibenden Öles mit Eisessig-konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem Dampfbad u. Zerlegen des Sulfates mit NH<sub>3</sub>, aus Bzl.-A. Nadeln. *Pikrat*, C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> (im Orig. irrtümlich C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>; der Referent), F. 206—208° (Zers.), gelbe Nadeln aus Aceton. — β-Benzoylnaphthalin, F. 81—82°, durch 5std. Sieden von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr u. β-Naphtho-nitril in absol. Ae. unter Rühren, Zers. mit NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. u. 3std. Kochen des Ae.-Rückstandes mit verd. HCl in Aceton, Extraktion mit Ae., nochmaligem Kochen des Rückstandes mit HCl u. Konz. der Ae.-Extrakte, aus A.; 82% (Ausbeute). — α,β-Dinaphthylphenylcarbinol (III), C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O (im Orig. irrtümlich C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O; der Referent), F. 168—169°, durch 2std. Sieden von α-Naphthyl-MgBr u. β-Benzoylnaphthalin in absol. Ae. unter Rühren, Zersetzen mit 25%ig. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. + Eis u. konz. des Ae.-Extraktes nach Trocknen; mit Bzl. oder A. Bldg. von stabilen Addukten vom F. 195—205°; weiße Prismen aus Ae.-Ligroin; 72%. — 1.2.5.6-Dibenz-9-phenylfluoren, C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>, F. 219—219,5°, durch Erhitzen von 4 g III in 15 ml Eisessig, mit einigen Tropfen HCl u. Kristallisieren des Öles nach Abkühlen, aus Essigsäure weiße Nadeln. Das Fluoren wird ebenfalls erhalten durch 5 Min. Erhitzen von III in Bzl. mit AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, J<sub>2</sub>, PCl<sub>5</sub> oder SnCl<sub>4</sub> auf dem Dampfbad u. Zers. mit W., dagegen nicht durch Sieden von III in Xylol oder Acetonitril. — β,β-Dinaphthylphenylcarbinol (IV), C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O, F. 216,5—217,5°, wie III, Kristalle aus Bzl.-Äther. — 1.2.7.8-Dibenz-9-phenylfluoren, C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>, F. 148,5—149,5°, durch 20 Min. Sieden von 3 g IV in 30 ml Eisessig mit 3 ml HCl, Filtrieren von Gemisch fl.-fest u. Extraktion mit sd. Essigsäure, aus Bzl.-Ligroin weiße Nadeln. — α,α-Dinaphthylphenylcarbinol, F. 169—170°, wie III, aus Bzl.-Ligroin. Daraus wie vorst. 3.4.5.6-Dibenz-9-phenylfluoren, F. 275°. — Cyclisierung von 2-Phenylbenzophenon (V), durch 3tägiges Sieden von 1 g V mit 15 ml Eisessig u. 10 ml 34%ig. HBr u. Kristallisation des Öls wurden 9-Phenylfluorenolacetat, F. 169—171°, weiße Nadeln aus Essigsäure u. 9-Phenylfluorenol, F. 106—107°, erhalten. Polymeres p-Phenylfluorenol, F. 300 bis 330°, schwärzt sich ab 250°, durch Erhitzen einer Lsg. von 0,5 g V in 10 ml Acetanhydrid mit 1 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Lösen in Chlf. u. Fällen mit Alkohol. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2894—98. Dez. 1942. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) BACH. 460

M. S. Kharasch und D. C. Sayles, *Faktoren, die den Verlauf und den Mechanismus von Grignard-Reaktionen bestimmen*. 5. Mitt. *Der Einfluß von Metallhalogeniden auf die Reaktion zwischen Grignard-Reagentien mit Benzalacetophenon und Benzophenon*. (4. vgl. C. 1942. I. 2000.) Es wird der Einfl. von Cu<sup>+</sup>, Co<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup> u. Fe<sup>+++</sup>. Chloriden auf die GRIGNARD-Rk. zwischen CH<sub>3</sub>- bzw. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-MgBr u. Benzalacetophenon (I) oder Benzophenon (II) untersucht. Unabhängig von der Anwesenheit von Katalysatoren entstehen bei Rk. von CH<sub>3</sub>-MgBr mit I β-Phenylbutyrophenon u. 1.3.5-Triphenyl-4-benzoylhexadien-(1.3), während bes. bei Ggw. von CoCl<sub>2</sub> das Dimerprod. 1.4-Dibenzoyl-2.3-diphenylbutan in Form zweier Stereoisomere erhalten wird. Auf die Rk. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-MgBr mit I. die zur Bldg. von 60% β-Phenylvalerophenon u. 40% Styrylphenyläthylcarbinol führt, haben Metallhalogenide nur geringen Einfluß. II u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-MgBr reagieren bei Ggw. von CoCl<sub>2</sub> bei +25° n. zu Diphenyläthylcarbinol (III), dagegen bei -12° unter Bldg. von 45% Benzpinakolin u. 55% III.

Versuche: 1.3.5-Triphenyl-4-benzoylhexadien-(1.3), C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>O, F. 176°, durch Rk. von I mit CH<sub>3</sub>-MgBr (40% Überschuß), Zers. mit Eis-Eisessig, Extraktion mit Ae. u. Aufnehmen des Rückstandes mit A. oder durch Istd. Sieden von I mit β-Phenylbutyrophenon bei Ggw. von Pyridin oder CH<sub>3</sub>-MgBr in absol. Ae. u. Kristallisation des Rückstandes aus A.-Dioxan. — Dibenzylidiacetophenon = 1.4-Dibenzoyl-2.3-diphenylbutan, F. 197—198° u. F. 276° (Stereoisomere), durch Rk. von I mit CH<sub>3</sub>-MgBr (40% Überschuß) bei Ggw. von CuCl, FeCl<sub>3</sub> u. bes. CoCl<sub>2</sub>, aus A.-Dioxan bzw. Pyridin. — Styrylphenyläthylcarbinol, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O, Öl, durch Rk. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-MgBr mit I neben β-Phenylvalerophenon (60%), Aufnehmen des Ae.-Rückstandes nach Zersetzen mit A.-Eisessig u. Istd. Sieden mit Acetylhydrazid/Pyridiniumchlorid, Zers. mit Eis-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Extraktion mit Äther. Kann durch KMnO<sub>4</sub>-Oxydation best. werden; 40%. — Diphenyläthylcarbinol (III), durch Rk. von II mit 100% Überschuß C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr bei Ggw. von CoCl<sub>2</sub> in Ae. bei +25°. — Benzpinakolin, wie vorst., bei -12°, 45%; daneben III, 55%. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2972—74. Dez. 1942. Chicago, Univ.) BACH. 470

D. S. Tarbell und Mark C. Paulson, *Versuche asymmetrischer Synthesen mittels Grignard-Reagens in optisch aktiven Lösungsmitteln*. Durch GRIGNARD-Rk. in opt.



akt. Methyl-sek.-butyläther oder Dimethylbornylamin hergestelltes Methylphenylcarbinol ist opt. inaktiv. In *l*-(-)-Methylmenthyläther verlief die GRIGNARD-Rk. zwischen Methylmagnesiumjodid u. n-Butyraldehyd anomal unter Bldg. von n-Butanol u. Methyl-n-propylketon.

Versuche: *Dimethylbornylamin*, Kp.<sub>13</sub> 92°, aus Bornylamin u. Dimethylsulfat in wss. NaOH-Bzl., nachfolgender Benzoylierung des sek. Amins u. Extraktion des tert. Amins mit HCl,  $[\alpha]_D^{25}$  -48,1°; 44,5% (Ausbeute). — *d*-Methyl-sek.-butyläther, Kp. 59—60°, aus Na-sek.-Butylat u. Methyljodid,  $[\alpha]_D^{25}$  +12,19°; 83% — *l*-(-)-Methylmenthyläther, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O, Kp. 197°, durch Rk. von Na-*l*-Mentholat u. Methyljodid in Toluol, 4std. Erhitzen bei 75°, Abdest. des Toluols im Vakuum u. fraktionierte Dest. des Rückstandes, Kp.<sub>12</sub> 83°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4427,  $[\alpha]_D^{25}$  -95,6°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8584. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2842—44. Dez. 1942. Rochester, Univ., Dep. of Chem.) BACH. 470

F. F. Blicke, *Die Mannich-Reaktion*. Die Kondensation von NH<sub>3</sub> oder einem prim. oder sek. Amin (als Hydrochlorid) mit Formaldehyd u. einer Verb. mit wenigstens einem bes. reaktiven H-Atom wird MANNICH-Rk. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 264. [1926.] 65 u. a.) genannt. Dieses oder diese H-Atome werden durch eine Aminomethyl- oder substituierte Aminomethylgruppe ersetzt. Grenzen der Rk. bei Anwendung von sek. u. prim. Aminen u. NH<sub>3</sub> u. *Ketonen*, *Aldehyden*, *Säuren* u. *Estern*, *Phenolen*, *Acetylenen*,  $\alpha$ -*Picolinen* u. *Chinaldinen*. Die Darst. von ungesätt. Verbh., Pyrazolinen u. a.; Verfahrensbeschreibung u. Anforderungen an die Ausgangsstoffe. Genaue Herst.-Vorschrift für *Phenyl- $\beta$ -piperidinäthylketonhydrochlorid*, *1-Keto-2-[1.2.3.4-tetrahydroisochinolinmethyl]-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin*, *2.4.6-Tri-(dimethylaminomethyl)-phenol*. 346 Verbh. in tabellar. Form, die nach dieser Rk. hergestellt wurden. — 74 Literaturzitate. (Org. Reactions 1. 303—41. 1942. Univ. of Mich.) ROTTER. 470

A. H. Blatt, *Die Fries-Reaktion*. FRIES-Rk. wird die Umwandlung eines Phenolesters in ein o- oder p-Oxyketon oder die Mischung beider durch Behandlung mit AlCl<sub>3</sub> genannt. Sie unterscheidet sich von der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. dadurch, daß sie in zwei Stufen vor sich geht; die Ausbeuten sind meist besser. Beschreibung der drei möglichen Rk.-Mechanismen u. der günstigsten Rk.-Bedingungen. Als Beispiele für die verschied. Methodentypen werden die Herst.-Vorschriften für folgende Verbh. angegeben: *2-Methyl-4-oxyacetophenon*, *3-Methyl-4-oxybenzophenon*, *2-Oxy-5-methylbenzophenon*, o- u. p-*Propiophenol*. 217 Phenolester, Ester von mono-, di- u. trisubstituierten Phenolen, von Polyoxybenzolen, Naphtholen, Oxydiphenylen u. Oxyphenanthrenen, Oxycumarinen u. anderen Estern, mit welchen die FRIES-Rk. ausgeführt wurde, in tabellar. Form mit verwendetem Lösungsm., Vers.-Bedingungen u. Ausbeuten. — 64 Literaturzitate. (Org. Reactions 1. 342—69. 1942. Queens Coll.) ROTTER. 470

Nathan L. Drake, *Die Bucherer-Reaktion*. Unter der BUCHERER-Rk. [1904] versteht man die reversible Uwandlung eines *Naphthylamins* in ein *Naphthol* in Ggw. von wss. Sulfid oder Bisulfid. Anwendung bes. bei der Herst. von Farbstoffzwischenprodd.; Mechanismus u. Grenzen der Anwendungsmöglichkeit. Beschreibung der Herst. von prim. u. sek. sowie von prim. aus sek. Aminen. Hydrazine liefernde Reaktionen. Beschreibung der allg. Ausführung der Rk.; zur Erläuterung werden die eingehenden Arbeitsvorschriften zur Herst. von *2-Naphthylamin*, *7-Methyl-1-naphthylamin*, *2-[p-Tolylamino]-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure*, *2-[4'-Oxyphenylamino]-8-naphthol-6-sulfonsäure* u. *2-[4'-Oxyphenylamino]-naphthalin-6-sulfonsäure* angegeben. Tabellar. Übersicht über 162 Verbh., die nach der BUCHERER-Rk. (unterteilt in die 6 Typen: ArOH  $\rightarrow$  ArNH<sub>2</sub>, ArNH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  ArOH, ArOH oder ArNH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  ArNHR oder ArNR<sub>2</sub>, ArOH oder ArNH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  ArNHR', ArOH oder ArNH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  ArNHNH<sub>2</sub>, ArOH oder ArNH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Carbazol) nach 58 Literaturzitaten hergestellt wurden. (Org. Reactions 1. 105—28. 1942.) ROTTER. 470

John A. King und Freeman H. McMillan, *Untersuchungen über die Willgerodt-Reaktion*. 3. Mitt. *Verwendung einfacher aliphatischer Verbindungen*. (1. vgl. C. 1946. I. 1386; 2. vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 632.) Nicht nur aliph. Ketone, auch die entsprechenden Alkohole, Thiole u. Olefine unterziehen sich der WILLGERODT-Rk. unter Bldg. von Säureamiden. Vf. erklären den Verlauf u. den Mechanismus der Reaktionen. Bei der Umsetzung von Ketonen bestätigte sich die Regel, daß mit der Länge des Weges, den eine funktionelle Gruppe bis zum Ende der Kette zurückzulegen hat, die Ausbeute an Amid abfällt. Bei Alkoholen fällt die Rk.-Fähigkeit in der Reihenfolge: tert.  $\rightarrow$  sek.  $\rightarrow$  prim., während bei Mercaptanen die Verhältnisse umgekehrt liegen.

Versuche: Nonanon-(5), Kp.<sub>17</sub> 84—85,5°. — 4-Bromheptan, Kp.<sub>100</sub> 99—100°. — Nonen-(4), Kp.<sub>25</sub> 55—60°, wurde bei der Darst. von 5-Bromnonan als Nebenprod. erhalten; 28%. — Heptanthiol-(4), C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>S, Kp.<sub>7</sub> 40°, aus 4-Bromheptan mit 46% ig. Ausbeute über das Heptylthiuroniumbromid u. das Dipropylcarbinylthiuronium-pikrat, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (F. 157°, aus A.), das durch alkal. Wasserdampfdest. zersetzt wird. — Nonanhiol-(5), C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>S, Kp.<sub>7</sub> 72°, aus 5-Bromnonan u. Thioharnstoff in A., über das Dibutylcarbinylthiuronium-pikrat, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 135—135,5°. — Isocaproensäureamid, F. 117—118°, aus Methylisobutylketon u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> durch 4std. Erhitzen auf 200 ± 5°; aus W.; 88% (Ausbeute). — Undecan-säureamid, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>ON, F. 94—95°, aus Methylonylketon u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> durch 6std. Erhitzen auf 210 ± 5°, aus Bzl.-Skellysolve B. — Propionsäureamid, F. 76—77°, aus Aceton oder „Duplodithioacetone“ wie vorst. Verb.; aus Benzol. — Ferner wurden die nachstehenden Säureamide hergestellt: Valerian-, F. 101—102°; aus Pentanon-(3); 43%; aus Pentanthiol-(3); 5%; Penten-(2); 5% u. Pentanol-(3); ≤ 1%. — Önanth-, F. 93—95°; aus Heptanon-(4); 9%; Heptanthiol-(4); 1%; Hepten-(3)-; ≤ 1%. — Pelargon-, F. 96—98°, aus Nonanon-(5); 1%; Nonanthiol-(5); 1%; Nonen-(4)-; ≤ 1%. Propion-, F. 76—77°, aus Propanthiol-(2); 6%, n-Propylmercaptan; 9%. — Butter-, F. 116°, aus Heptanol-(4); ≤ 1%; Nonanol-(5); 1%; n-Butylmercaptan; 24%; sek.-Butylmercaptan; 0,5%. — Isobutter-, F. 125 bis 127°, aus 2-Methylpropanol-(2); 5%; Isobutylmercaptan; 15%; tert.-Butylmercaptan; 0,5%. — Capryl-, F. 104—105°, aus Octen-(1); 4%; n-Octylmercaptan; 6%. — Caprin-, F. 97—98°, aus Decen-(1); 6%; n-Decylmercaptan; 8%. — Myristin-, F. 102—103°, aus Tetradecen-(1); 1%. — Laurin-, F. 98—99°, aus n-Dodecylmercaptan; 62%. — Benzoe-, F. 125—127°, aus Benzylmercaptan; 53%. — Phenyl-essig-, F. 156—157°, aus α-Phenäthylmercaptan (I); 44%. — I. Kp.<sub>30</sub> 100—104°, aus Phenylmethylcarbinol, das mit konz. HCl α-Phenäthylchlorid, Kp.<sub>30</sub> 93—95°, gab; daraus I nach der Thioharnstoffmeth.; 58%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1369 bis 1373. 19/7. 1946. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) ROCH. 470

T. M. Powell und E. B. Reid, *Untersuchung über den Mechanismus der Butan-isomerisierung mit radioaktivem Wasserstoff als Tracer-element*. Es wurde die Isomerisierung von n-Butan ↔ Isobutan über AlCl<sub>3</sub> auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Kohle mit Hilfe von radioakt. <sup>3</sup>H, Tritium (T), zwischen 107 u. 128° untersucht, indem TCl oder HT in Butan gelöst bzw. in der Reaktionskammer in Butan eingeleitet u. die austretenden Reaktionsgase ermittelt wurden. Die Ergebnisse der Austauschrk. HT + C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> → H<sub>2</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>T zeigte, daß das Isomerisationsprod. stets eine höhere Konz. an T aufweist u. daß die ausgetauschte Menge ungefähr proportional der Isomerisierung ist, jedoch abhängig ist vom Katalysator: bei Verwendung von Kohle als Trägersubstanz wird im Verhältnis zur Isomerisierung weniger T ausgetauscht. Unter der Annahme, daß ein Butan-AlCl<sub>3</sub>-Komplex entsteht, während dessen Lebensdauer die Austauschrk. stattfindet u. der anschließend unter Aufrechterhaltung eines Butan-Isobutan-Gleichgewichts zerfällt, wurde eine Beziehung aufgestellt, deren Berechnung mit den experimentellen Werten ungefähr übereinstimmt (vgl. Original). — Bei der Austauschrk. TCl + C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> → HCl + C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>T tritt die höhere Konz. an T ebenfalls im Isomerisierungsprod. auf, der Austausch ist hier größer als bei Verwendung von HT. Die T-Austauschmenge bei der Rückrk., C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>T + H<sub>2</sub> → HT + C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> ließ sich nicht aus der umgekehrten Rk. berechnen, sie war stets geringer als die berechnete u. insofern von der Stellung des T abhängig, als ein am prim. C-Atom gebundenes T stärker ausgetauscht wurde als ein am tert. C-Atom haftendes. Für den Reaktionsmechanismus wird angenommen, daß ein Komplex HAlCl<sub>4</sub> entsteht, dessen H-Atom in den Bindungsmechanismus des Butan eingreift, eine C—C-Bindung zunächst lockert u. dann spaltet. Ein gleicher, aber umgekehrter Prozeß wird für die Rückrk. verantwortlich gemacht. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1020—26. 7/6. 1945. Richmond, Calif., Res. Corp., Labors.)

LEHWALD. 480

S. Ruben, M. B. Allen und P. Nahinsky, *Untersuchungen mit radioaktivem Kohlenstoff. Der Austausch zwischen Acetanhydrid und Natriumacetat*. Durch Rk. von CH<sub>3</sub>MgJ mit <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> u. <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> werden markierte Na-Acetate hergestellt, die mit Acetanhydrid überraschend schnell austauschen.

Versuche: CH<sub>3</sub><sup>14</sup>CO<sub>2</sub>Na u. CH<sub>3</sub><sup>14</sup>CO<sub>2</sub>Na, durch 10 Min. Schütteln von 10<sup>-3</sup> Mol <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> bzw. <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> mit 5 ml 5 mol. CH<sub>3</sub>MgJ-Ae.-Lsg. bei 25°, Zers. mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Fällen des Ae.-Rückstandes mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Überschuß, Dest. der CH<sub>3</sub>COOH im Vakuum (95% Ausbeute) u. Neutralisieren mit NaOH; nach Eindampfen nochmals mit wenig CH<sub>3</sub>COOH eindampfen u. im Vakuum trocknen. — Beim Austausch



$\text{CH}_3^{13}\text{CO}_2\text{Na}$ -Acetanhydrid, nach 20 Min. Schütteln von  $\text{CH}_3^{14}\text{CO}_2\text{Na}$  mit Acetanhydridüberschuß bei 25°, Abdest. des Anhydrids im Vakuum u. Überführung in  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ — $\text{CH}_3^{13}\text{CO}_2\text{Na}$ , beträgt die Wahrscheinlichkeitsverteilung 55%. — Bei  $\text{CH}_3^{14}\text{CO}_2\text{Na}$ -Acetanhydrid, nach 30 Min. Rk. analog vorst. Verb. beträgt die Wahrscheinlichkeitsverteilung 62%. — Bei  $\text{C}_3\text{H}_7^{14}\text{CO}_2\text{Na}$ -Acetanhydrid, nach 40 Min. Schütteln von 4,7 g  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{Na}$  mit 17,6 ml Acetanhydrid bei 25°, Abdest. des Anhydrids im Vakuum u. fraktionierter Dest. beträgt die Wahrscheinlichkeitsverteilung 10,3%. (J. Amer. chem. Soc. 64. 3050. Dez. 1942. Berkeley, Calif., Univ.)  
BACH. 480

Alfred Saffer und T. W. Davis, *Reaktion von Methylenchlorid und anderen Halogeniddämpfen mit Natrium*. Nach der früher beschriebenen Meth. (vgl. C. 1944. II. 1262) wurden die Rkk. von dampfförmigem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  u.  $\text{CHCl}_3$  mit fl. Na untersucht u. festgestellt, daß die Zus. der gasförmigen Prodd. (viel  $\text{H}_2$  u.  $\text{CH}_4$ , wenig  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  u.  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) unabhängig von Druck, Temp. (260—370°) u. Behandlungsdauer ist. Die im Na zurückbleibenden harzigen Bestandteile bestehen zu über 50% aus Kohlenstoff. Wahrscheinlich laufen alle wesentlichen Rkk. an der Oberfläche des Na ab u. werden durch dort im aktivierten Zustand adsorbierte Radikale eingeleitet. Einige mögliche Radikalrkk. werden angeführt. (J. Amer. chem. Soc. 67. 641—45. 5/4. 1945. New York, N. Y., Univ., Dep. of Chem.)  
LEHWALD. 510

Albert L. Henne und Edwin P. Plueddeman, *Die Addition von Fluorwasserstoff an Halogenolefine*. Es wird die Addition von HF an folgende Halogenolefine beschrieben:  $\text{RHC} = \text{CHX}$ ,  $\text{RR}'\text{C} = \text{CHX}$ ,  $\text{RCX} = \text{CR}'\text{R}''$ ,  $\text{RR}'\text{C} = \text{CX}_2$ ,  $\text{RCX} = \text{CXR}'$ .  $\text{RCX} = \text{CX}_2$  u.  $\text{CX}_3 = \text{CX}_2$ . Die früheren Arbeiten auf diesem Gebiet (vgl. C. 1942. I. 2384 u. C. 1945. I. 17) sowie die Arbeit von RENOLL (C. 1945. I. 16) werden durch weitere Beispiele gestützt u. zu einer allg. Unters. ausgedehnt. Monohalogenolefine  $\text{RHC} = \text{CHX}$  reagieren schlecht; bei Zimmertemp. erfolgt keine Umsetzung mit HF. Bei 4std. Erhitzen von  $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCl}$  auf 100° entstanden Spuren  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ , 5% nicht verändertes Ausgangsmaterial, 10%  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHFCl}$  (Kp. 46—49°,  $D_4^{20}$  1,030,  $n_D^{20}$  1,3685, reagiert nicht mit Zn, ist ident. mit der aus  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$  u. Hg-Fluorid nach HENNE (J. Amer. Chem. Soc. 60. [1933.] 1569) erhaltenen Verb.), 20%  $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$  (Kp. 68,5°,  $D_4^{20}$  1,086,  $n_D^{25}$  1,3824), 20%  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  u. teerige Produkte. 2std. Erhitzen von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH} = \text{CHCl}$  mit HF auf 65° ergab Spuren  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHF}_2$ , 25% nicht umgewandeltes Olefin, 10%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHFCl}$  (Kp. 73—76°,  $D_4^{20}$  0,968,  $n_D^{20}$  1,3890), 5%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  sowie teerartige Stoffe. Die Menge der letzteren stieg bei Anwendung höherer Temperaturen.  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CHCl}$  ( $\text{RR}'\text{C} = \text{CHCl}$ -Typ) reagiert mit HF bei 0° u. selbst bei —23° rasch mit 65%ig. Ausbeute zu  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH} - \text{Cl}$  (F. —69,3°, Kp. 82,5°,  $n_D^{20}$  1,3891,  $D_4^{20}$  1,0362); bei höherer Temp. tritt Bldg. teerartiger Stoffe ein, bei niedriger kaum. Die gleiche Verb. entsteht aus Methallylchlorid, da es durch HF zu Isocrotylchlorid isomerisiert wird.  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH} - \text{Cl}$  wurde zur Identifizierung des HF-Anlagerungsprod. auch aus Isobutylaldehyd über  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHCl}_2$  hergestellt. Monohalogenolefine des Typs  $\text{RCX} = \text{CR}'\text{R}''$  reagieren extrem leicht mit HF unter Bldg. von Mischungen aus  $\text{RCF}_2\text{R}'$ ,  $\text{RCCl}_2\text{R}'$  u.  $\text{RCClFR}'$ . Verss. mit  $\text{CHCl} = \text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCl} = \text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CClCH}_3$  u.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCl} = \text{CHCH}_3$  stimmten mit denen von RENOLL überein. Asymm. Dihalogenolefine des Typs  $\text{RR}'\text{C} = \text{CX}$  reagieren bes. bei ca. 65° glatt u. ohne wesentliche Substitutionsrkk. mit HF.  $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$  ergab durch 3std. Behandeln mit 4 Molen HF bei 65° Spuren  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ , 50%  $\text{CH}_3\text{CFCl}_2$  (F. —103,5°, Kp. 32,0°,  $n_D^{20}$  1,3600,  $D_4^{20}$  1,250), 10% Ausgangsprod., 5%  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  u. ca. 15% teerige Anteile. Durch 16std. Rk. bei 65° entstanden aus  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CCl}_2$  15%  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CF}_2\text{Cl}$ , 28%  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CFCl}_2$  u. 23% Ausgangsprodukt. Höhere Temp. begünstigen weitere Substitution. Aus  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CCl}_2$  (Kp. 109°,  $n_D^{20}$  1,4580) entstanden mit 2 Molen HF in einer Std. bei 100° 35% eines Prod. mit Kp. 105—109°,  $n_D^{20}$  1,4558, offenbar  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCCl}_2\text{F}$ , ferner 10% Ausgangsprod. u. teerige Substanz. Bei 120° wird die Teerbldg. vorherrschend. Additionsverss. von HF an symm. Dihalogenolefine ( $\text{RCX} = \text{CXR}'$ ) ergeben widersprechende Ergebnisse. An  $\text{CHCl} = \text{CHCl}$  wird kein HF addiert.  $\text{CH}_2\text{CCl} = \text{CHCl}$  addiert bei 120° jedoch HF glatt. Sowohl die cis- als auch die trans-Verb. ergeben  $\text{CH}_2\text{CClFCH}_2\text{Cl}$ ; das trans-Olefin ergibt eine etwas höhere Ausbeute an dem Substitutionsprod.  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ . Die cis- u. trans-Form von  $\text{CH}_3\text{CF} = \text{CHCl}$  reagieren sehr leicht mit HF unter Bldg. von  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ . Trichloräthylen ( $\text{CHCl} = \text{CCl}_2$ ) u.  $\text{CH}_2\text{CCl} = \text{CCl}_2$  reagieren selbst bei 160° nicht mit HF. An Perchlorolefine wird HF nicht addiert. Während Perchloräthylen überhaupt nicht angegriffen wird, tritt bei  $\text{CCl}_2 = \text{CCl} \cdot \text{CCl}_3$  jedoch bei höherer Temp. Substitution an der  $\text{CCl}_3$ -Gruppe ein. —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CF}_2\text{CH}_3$ , aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CFClCH}_3$  (F. —110,0°

Kp. 67,7°,  $n_D^{20}$  1,3782,  $D_4^{20}$  0,9982). —  $\text{CH}_2\text{ClCFClCH}_3$ , F. — 91,7°, Kp. 88,6°,  $n_D^{20}$  1,4099,  $D_4^{20}$  1,2624. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1271—72. Juli 1943. Columbus, Ohio, Univ., Dep. of Chem.) J. MATTNER. 510

Albert L. Henne und Edwin P. Plueddeman, *Die Addition von Fluorwasserstoff an Acetylenverbindungen*. Die von GROSSE u. LINN (C. 1946. II. 1362) ausgearbeitete Meth. zur Addition von HF an Alkine ist für die Darst. größerer Mengen nicht mehr geeignet, da heiße u. kalte Zonen entstehen, in denen Verharzungen eintreten bzw. keine Rkk. stattfinden. Für HF-Additionen in 5—10 Mol-Maßstab wird bei Verwendung niedrigsd. Aline, z. B. bei der Darst. von 2,2-Difluorbutan (I) aus Butin-(1), daher empfohlen, das verflüssigte Alkin durch einen Hg-Blasenzähler in 25%ig. Überschuß von verflüssigtem HF hineinzudampfen u. die letzten Alkinreste mit  $\text{N}_2$  überzutreiben. Nach 1 Std. wird die Rk.-Mischung durch eine Kolonne mit Eisstückchen geleitet u. der Rest auf Eis gegossen. In dieser Weise entstehen 75% I, 18% Rückstand bei 7% Aufarbeitungsverlusten. Bei Verwendung von Pentin oder Hexin werden diese durch einen Rückflußkühler in HF bei  $-50^\circ$  getropft, bei höhersd. Alkinen wird eine Hydrogenfluorierungslsg. von 5 Molen HF + 1 Mol Ae. verwendet, weil in diesem Fall die entstehenden Oxoniumderivv. ein gutes Lösungsm. sind. Da für den Oxoniumkomplex HF verbraucht wird, können höchstens 1,5 Molen Alkin hydrogen fluoriert werden. Es entstehen Difluoride in 75—80%ig. Ausbeute. Die HF-Addition erfolgte streng nach der MARKOWNIKOWSchen Regel. — Nachst. Fluorid- u. Oxoniumderivv. wurden dargestellt: 2,2-Difluorbutan (I), F. —  $117,3^\circ$ , Kp.  $30,92^\circ$ ;  $D_4^{20}$  0,9159;  $n_D^{20}$  1,3192. — 2,2-Difluor-pentane (II), F. —  $93^\circ$ , Kp.  $59,7^\circ$ ;  $D_4^{20}$  0,8932;  $n_D^{20}$  1,3350. — 3,3-Difluor-pentane, F. —  $94^\circ$ ; Kp.  $60,2^\circ$ ; aus der Difluorverb.;  $D_4^{20}$  0,9023;  $n_D^{20}$  1,3370. — 2,2-Difluorhexan, F. —  $82,5^\circ$ , Kp.  $87,4^\circ$ ;  $D_4^{20}$  0,8922;  $n_D^{20}$  1,3526. — 3,3-Difluorhexan, F. —  $89,3^\circ$ ; Kp.  $87,4^\circ$ ;  $D_4^{20}$  0,9027;  $n_D^{20}$  1,3545. — 2,2-Difluorheptan, F. —  $62,2^\circ$ ; Kp.  $112,7^\circ$ ;  $D_4^{20}$  0,8885;  $n_D^{20}$  1,3653. — 1,1-Difluorheptan, F. —  $82^\circ$ , Kp.  $119,7^\circ$ ; aus der Dichlorverb.;  $D_4^{20}$  0,8959;  $n_D^{20}$  1,3710. — 2,2-Difluor-octan, F. —  $53,2^\circ$ ; Kp.  $137,5^\circ$ ;  $D_4^{20}$  0,8854;  $n_D^{20}$  1,3763. — 4,4-Difluor-octan, F. —  $45,9^\circ$ ; Kp.  $137,3^\circ$ ;  $D_4^{20}$  0,8919;  $n_D^{20}$  1,3780. — 2,2,8,8-Tetrafluor-nonan, F. —  $2,3^\circ$ ; Kp.  $20,82^\circ$ ;  $D_4^{20}$  1,0501;  $n_D^{20}$  1,3712. — 2,8-Difluor-nonadien-(1,8), F.  $1,19^\circ$ ; Kp.  $4,87^\circ$ ;  $D_4^{20}$  0,9978;  $n_D^{20}$  1,4036. (J. Amer. chem. Soc. 65. 587—89. April 1943. Columbus, Ohio, Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. 510

George C. Johnson und Frank S. Fawcett, *Interpolymerisation von Isobuten und 2-Methyl-2-buten am Aluminium-Silicium-Oxyd-Katalysator*. Zusammensetzung der hydrierten Nonene. Isobuten (95%ig.; daneben etwas 1- u. 2-Buten) u. 2-Methylbuten-(2) [Kp.  $38,5^\circ$ ; durch Dehydratisierung von tert. Amylalkohol (I) mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $80^\circ$  (neben 2-Methylbuten-(1), Kp.  $31,1^\circ$ )] werden im Molverhältnis 1,25/1 über einen gekörnten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Crack-Katalysator bei  $98$ — $128^\circ$  geleitet. Die Prodd. werden in Dampfphase bei  $160^\circ$  u. 1 atm.  $\text{H}_2$  in Ggw. von W. an einem Ni-Katalysator hydriert u. über eine Kolonne (95 theoretische Böden) destilliert. Neben 2-Methylbutan (Kp.  $28^\circ$ ; 8,2% Ausbeute), werden Octane (II, Kp.  $91$ — $109^\circ$ ; 16,9%), Nonane (III, Kp.  $109$ — $148^\circ$ ; 35,4%), Decane (Kp.  $148$ — $167^\circ$ ; 11,3%) u. Trimere (Kp.  $> 167^\circ$ ; 36%) erhalten; auf Grund der Infrarotspektren enthalten die einzelnen Fraktionen: II vorwiegend 2,2,4-Trimethylpentan [Kp.  $99,1^\circ$ ;  $D_4^{20}$  0,6919;  $n_D^{20}$  1,3914; Viscosität bei  $20^\circ$  ( $\eta^{20}$ , Poises) 0,00502] neben 2,3,4-Trimethylpentan (IV u. V). III enthält neben wenig IV u. V: 2,2,4-Trimethylhexan (VI, Kp.  $126,7^\circ$ ;  $D_4^{20}$  0,7163;  $n_D^{20}$  1,4034;  $\eta^{20}$  0,00648; 29%), 2,4,4-Trimethylhexan (VII, Kp.  $130,9^\circ$ ;  $D_4^{20}$  0,7255;  $n_D^{20}$  1,4084;  $\eta^{20}$  0,00638; 30%), 2,2,3,4-Tetramethylpentan (VIII, Kp.  $133,0^\circ$ ;  $D_4^{20}$  0,7391;  $n_D^{20}$  1,4144;  $\eta^{20}$  0,00877; 31%), 2,3,4-Tetramethylpentan (IX, Kp.  $141,4^\circ$ ;  $D_4^{20}$   $> 0,7538$ ;  $n_D^{20}$   $> 1,4209$ ;  $\eta^{20}$   $> 0,00925$ ; 9%) neben einer nicht identifizierten Verb. in  $< 1\%$ . Dieselben Verbb. in etwas anderem Mengenverhältnis werden bei der Rk. von I u. tert.-Butylalkohol in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unterhalb  $80^\circ$  erhalten: 13% VI, 29% VII, 41% VIII u. 17% IX. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1416—19. Aug. 1946. Paulsboro, N. J., Socony-Vacuum Oil Co.) F. J. MEYER. 510

Frank C. Whitmore, L. H. Sutherland und J. N. Cosby, *Höhere Kohlenwasserstoffe*. 1. Mitt. Sieben alkylsubstituierte Dokosane. Dokosane mit n-Butylsubstituenten in 5-, 7-, 9- u. 11-Stellung werden nach der alg. Reaktionsfolge  $\text{RCOOCH}_3 \rightarrow \text{RCOOH} \rightarrow \text{RCN}$ , Rk. mit n-Butyl-MgBr zu  $\text{RC}(=\text{O})-\text{C}_4\text{H}_9$ , Rk. mit Alkyl-MgBr zu  $\text{RR}'(\text{C}_4\text{H}_9)\text{COH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung u. Hydrierung dargestellt, solche mit n-Hexyl-, n-Octyl- u. n-Decylgruppen an C(7,9 oder 11) nach  $\text{RCOOCH}_3 + 2 \text{R}'\text{MgBr} \rightarrow \text{RR}'_2\text{COH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung u. Hydrierung. Die Reinheit der Verb. wird durch



Zeit-Temp.-Schmelzpunktkurven, durch  $n_D$ -Werte u. durch Viscositätskurven ermittelt. Es wurden nur solche Verbb. berücksichtigt, die in Mengen von 100 g wenigstens 95%ig. Reinheitsgrad aufweisen.

Versuche: Nachst. *Bromide* entstanden aus den Alkoholen durch 24—36std. Kochen mit doppeltäquimol. Menge HBr u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Abtrennen durch Dampfdest., Auswaschen u. Rektifikation: *n-Butylbromid*, Kp.<sub>740</sub> 100°;  $n_D^{20}$  1,4392; 85—90% (Ausbeute). — *n-Hexylbromid*, Kp.<sub>738</sub> 155°;  $n_D^{20}$  1,4478; 75—85%. — *n-Octylbromid*, Kp.<sub>47</sub> 111°;  $n_D^{20}$  1,4527; 65—80%. — *n-Decylbromid*, Kp.<sub>20</sub> 124°;  $n_D^{20}$  1,4558; 70—75%. — Nachst. *Methylester* von: *Laurinsäure*, Kp.<sub>15</sub> 140°, durch Methanolyse von Cocosnöl u. fraktionierter Dest.;  $n_D^{20}$  1,4320; 75—85%. — *Myristinsäure*, F. 19°, Kp.<sub>5</sub> 140°, wie vorst.;  $n_D^{20}$  1,4369; 75—85%. — *Palmitinsäure*, F. 29°, Kp.<sub>6</sub> 163°, wie vorst.; 75—85%. — *Ölsäure*, Kp.<sub>5</sub> 175°, aus der Säure + CH<sub>3</sub>OH mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch 36std. Kochen u. Dest.;  $n_D^{20}$  1,4530; 60%. — Hieraus durch Verseifung die *Säuren*: *Laurinsäure*, F. 44°, 95%. — *Myristinsäure*, F. 54°, 93%. — *Palmitinsäure*, F. 63°, 95%. — Nachst. *Säurenitrile* entstanden aus den vorst. Säuren durch Einleiten von NH<sub>3</sub> bei 290—300° u. Vakuumdest.: *Lauronitril*, F. 4°, Kp.<sub>39</sub> 160°; 75—85%. — *Myristonitril*, F. 19°, Kp.<sub>12</sub> 168°, 75—80%. — *Palmitonitril*, F. 31°, Kp.<sub>1</sub> 173°; 80%. — Nachst. *n-Butylalkylketone* entstanden aus vorst. Nitrilen + 1,5—2 Mol n-ButylMgBr, Zers. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Eis; Dest. der äther. Schicht u. Rekrystallisation aus Äthylacetat: *n-Hexadecanon-(5)*, F. 36—37°, Kp.<sub>2</sub> 145°; 68%. — *n-Octadecanon-(5)*, F. 44—45°, Kp.<sub>2</sub> 170°, 70%. — *n-Eikosanon-(5)*, F. 53—54°, Kp.<sub>2</sub> 195°; 60%. — *11-n-Butyldokosan*, C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>, F. 0°, Kp.<sub>1</sub> 194°, aus DecylMgBr u. der dritt-vorst. Verb. in Ae. durch 12std. Rühren, Hydrolysieren mit Eis + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Vakuumdest. der äther. Schicht, Dehydratisieren des tert. Alkohols bei 175—180° über CuSO<sub>4</sub> unter N<sub>2</sub>, Reinigen des Olefins durch Filtrieren durch Silicagel, Hydrieren über RANEY-Ni in 5 Std. bei 170°/1800 lbs./sq. in., Filtrieren u. Dest.; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8046;  $n_D^{20}$  1,4500; Viscosität ( $\eta^{20}$  in Centipoises) = 15,35; 73%; Reinheit 95—97%. — Analog entstanden: *9-n-Butyldokosan*, C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>, F. 1,3°, Kp.<sub>1</sub> 193°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8041;  $n_D^{20}$  1,4498;  $\eta^{20}$  = 15,65; 75%; Reinheit 95—97%. — *7-n-Butyldokosan*, C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>, F. 3,2°, Kp.<sub>1</sub> 194°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8040;  $n_D^{20}$  1,4499;  $\eta^{20}$  = 16,48; 79%; Reinheit 95—97%. — *5-n-Butyldokosan*, C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>, F. 20,8°, Kp.<sub>1</sub> 195°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8057;  $n_D^{20}$  1,4503;  $\eta^{20}$  = 17,15; 85%; Reinheit 96%. — *7-n-Hexyldokosan*, C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>, F. 19,3°, Kp.<sub>1</sub> 209°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8078;  $n_D^{20}$  1,4517;  $\eta^{20}$  = 18,55; 78%; Reinheit 97%. — *9-n-Octyldokosan*, C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>, F. 8,6°, Kp.<sub>1</sub> 222°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8112;  $\eta^{20}$  = 22,25; 80%; Reinheit 95—96%. — *11-n-Decyldokosan*, C<sub>32</sub>H<sub>66</sub>, F. 1°, Kp.<sub>1</sub> 235°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8127;  $n_D^{20}$  1,4543;  $\eta^{20}$  = 25,88; 75%; Reinheit 95—96%. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1360—64. Juni 1942. State Coll., Pa., School of Chem. and Phys.)

LEHWALD. 510

V. J. Komarewsky und T. H. Kritchevsky, *Synthese von Olefinkohlenwasserstoffen durch katalytische Kondensation und Dehydratisierung aliphatischer Aldehyde*. Propionaldehyd (I), n-Butyraldehyd (II), n-Amylaldehyd u. n-Hexaldehyd kondensieren über Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 385—410° unter Druck unter Dehydratisierung in 40—50%ig. Ausbeute zu *Penten-(2)*, *Hepten-(3)*, *Nonen-(4)* u. *Undecen-(5)*. Als Reaktionsmechanismus wird 2RCH<sub>2</sub>CHO → RCH<sub>2</sub>CH(OH)CHRCHO → RCH<sub>2</sub>CH=CRCHO → RCH<sub>2</sub>CH=CHR angenommen. Bei 330—365° entstehen dagegen nur die entsprechenden ungesätt. Aldehyde (40%). Bei Verwendung von H<sub>2</sub> als Druckmittel werden die Doppelbindungen hydriert. Austausch von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gegen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vermindert die Ausbeuten, Austausch gegen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni führt zu gesätt. Verbindungen. Die Isolierung eines *Isooctens* bei der Kondensation von I u. eines *Isondecens* bei der von II beweist, daß an der Aldolkondensation auch mehr als 2 Moll. beteiligt werden können. (Betreffs Verlauf der Rk. ohne Druck vgl. C. 1941. II. 2796 u. C. 1942. II. 1107).

Versuche: *n-Amylaldehyd*, Kp. 102—103°, aus n-Amylalkohol durch Dehydratierung über Cu bei 300°. — *n-Hexaldehyd*, Kp. 129—131°, aus Hexylalkohol über Cu bei 300°. — *cis-trans-Penten-(2)*, Kp. 36—37°, aus I über Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 400°/20 at N<sub>2</sub>; D.<sub>17</sub> 0,656;  $n_D^{20}$  1,3775; 40% (Ausbeute). Daneben *2-Methyl-3-äthylacrolein*, Kp. 136°; 18,7%. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 160°. — *cis-trans-Hepten-(3)* (III), Kp. 95,8—96°, aus II wie vorst. bei 20 at H<sub>2</sub>; D.<sub>20</sub> 0,7010;  $n_D^{20}$  1,4039; 51%. Ferner *2-Äthyl-3-propylacrolein* (IV); Kp. 170—173°; 4%. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 124—125°. *2-Äthylhexanal* (V); Kp. 160°; 4,9%. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 114—115°. Aus II wie vorst. bei 365° 35% III, 15,5% IV u. 10,4% V, bei 330° 6% III, 40,2% IV u. 8,1% V; bei 360°/20 at N<sub>2</sub> 15% III u. 45% IV; ohne Katalysator bei 400° kein Umsatz. — *cis-trans-Nonen-(4)*, Kp. 145—148°, aus n-Amylaldehyd über Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 400°/20 at N<sub>2</sub>; D.<sub>18</sub> 0,7330;  $n_D^{16}$  1,4220; 32% nachgewiesen

als *n*-Nonan, Kp. 150—151°;  $n_D^{20}$  1,406. — *cis-trans*-Undecen-(5), Kp. 187—190°, aus Hexanal bei 408°/20 at H<sub>2</sub> über Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; D. <sup>20</sup> 0,764; 39%; nachgewiesen als *Undecan*, Kp. 195—196°; D. <sup>20</sup> 0,7404. — Aus II bei 400°/20 at N<sub>2</sub> über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsteht 17% III u. 15% IV; über Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni bei 400°/40 at H<sub>2</sub> 50% *n*-Heptan (Kp. 98 bis 98,5°; D. <sup>20</sup> 0,685) u. 20% V. — *cis-trans-4-methylhepten*, Kp. 112—115°, aus 3 Moll. I;  $n_D^{22}$  1,4101; 10%; nachgewiesen als *4-Methylheptan*, Kp. 118°;  $n_D^{22}$  1,4000. — *Isoundecen*, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>, aus 3 Moll. II; 5%. (J. Amer. chem. Soc. 65. 547—48. April 1943. Chicago, Ill., Inst. of Technol., Dep. of chem. Engng. and Chem.)

LEHWALD. 520

Jean Colonge und Georges Bernard, Herstellung von wirklichen  $\alpha$ -bitertiären Acetylglykolen. Inhaltlich ident. mit der C. 1944. I. 347 referierten Arbeit (vgl. auch C. 1946. I. 2220). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 216. 202—04. 1/8/15/22. Febr. 1943.)

FECHTER. 570

John C. Sowden und Hermann O. L. Fischer, *l*-Glycidol. d(+)-Acetonglycerin reagiert mit *p*-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin zu  $\alpha'$ -[*p*-Toluolsulfonyl]-*d*-acetonglycerin (II), das mit fl. NH<sub>3</sub> *l*-1-Aminoacetanpropandiol u. anschließend mit wss. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *l*-1-Aminopropandiol-(2.3) (I) ergibt. Mit wss. HCl entsteht aus II *l*- $\alpha$ -[*p*-Toluolsulfonyl]-glycerin, bei anschließender CH<sub>3</sub>ONa-Behandlung *l*-Glycidol (III) („Ephedrinalkohol“, 2.3-Epoxypropanol) u. dann mit wss. NH<sub>3</sub> I.

Versuche: *l*- $\alpha$ -[*p*-Toluolsulfonyl]-glycerin, F. 60—61°, aus d(+)-Acetonglycerin in Pyridin + *p*-Toluolsulfonylchlorid unter Kühlen, 24std. Stehen, Ausäthern, Auswaschen u. Abdampfen; aus dem gebildeten  $\alpha'$ -[*p*-Toluolsulfonyl]-*d*-acetonglycerin (II) durch  $\frac{1}{2}$ std. Hydrolyse mit 0,5 n HCl bei 75—80°;  $[\alpha]_D^{20}$  -7,3° in Pyridin; 71% (Ausbeute). — *l*-Glycidol (III), C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, Kp. <sub>11</sub> 56—56,5°, aus vorst. Verb. in Ae. + CH<sub>3</sub>ONa in CH<sub>3</sub>OH, 6std. Stehen bei 6°, Filtrieren, Eindampfen im Vakuum, Zufügen von Ae., Filtrieren, Eindampfen u. Vakuumdest.; D. <sup>20</sup> 1,117;  $n_D^{16}$  1,4293;  $[\alpha]_D^{15}$  15°; 65% *p*-Nitrobenzoat, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N, F. 59—60°, gelbe Nadeln aus Ae.;  $[\alpha]_D^{20}$  +37,9° (c = 3,38 in Chlf.); 64% *dl*-Glycidol-*p*-nitrobenzoat, F. 56°. — *dl*- $\alpha$ -[*p*-Nitrobenzoyl]-glycerin, F. 106—107° (Chlf.), aus vorst. *dl*-*p*-Nitrobenzoat durch 6std. Kochen mit wss. Dioxan u. Vakuumeinengen; 66%. — *l*-1-Aminoacetanpropandiol-(2.3), C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, Kp. <sub>8</sub> 54—55°, aus II + fl. NH<sub>3</sub> unter Verschluss in 98 Std., Abdampfen, Verdünnen mit Ae., Abfiltrieren u. Dest.; D. <sup>20</sup> 1,009;  $n_D^{20}$  1,4378,  $[\alpha]_D^{14.4}$  in überschüssiger HCl,  $[\alpha]_D$  nach 10 Min. — 35,4°, nach 80 Min. — 25,2°, nach 130 Min. — 22,8° u. nach 450 Min. — 21,1° (konst.); 55%. — *l*-1-Aminopropandiol-(2.3) (I), C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, F. 55—57° (bei Erwärmen auf -80°), Kp. <sub>0,003</sub> 95—98°, a) aus vorst. Verb. durch 2std. Kochen in 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Fällen der SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mit Ba<sup>2+</sup>, Filtrieren, Eindampfen, Ausziehen mit absol. A. u. Dest.;  $[\alpha]_D^{20}$  -28,4° in 5 n HCl (c = 5,87), -2,4° (c = 5,09 in W.); 78%. b) aus III + 28% ig. wss. NH<sub>3</sub> durch 14std. Stehen unter Kühlung, Vakuumdest., Ausziehen mit absol. A. u. Dest.;  $[\alpha]_D^{20}$  -29,2° (c = 7,47 in 5 n HCl), -2,5° (c = 7,33 in W.); 80%; ist hygroskop. u. addiert CO<sub>2</sub>. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1291—93. Juni 1942. Toronto, Canada, Univ., Banting Inst., Dep. of Chem.)

LEHWALD. 570

Charles Prévost, Über die Dehydratation der Erythrenglykole. (Vgl. C. 1929. I. 864.) Bei der Hydrolyse von 1.4-Dibrompenten-(2) (I) in wss. Sodalsg. scheidet sich nach Verbrauch der Soda auf der Lsg. eine organ. Schicht ab, die aus  $\alpha$ -Äthylenaldehyden besteht; die wss. Schicht enthält weder Penten-(2)-diol-(1.4) (II) noch Penten-(3)-diol-(1.2) (III) ( $\gamma$ - bzw.  $\alpha$ -Glykol), die Ausbeute an Penten-(1)-diol-(3.4) (IV) ist kaum vermindert. IV ist also gegen H<sup>+</sup> beständiger als II u. III. II liefert bei Dehydratation mit 2—5% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neben Penten-(2)-al-(1) (V) auch Penten-(3)-al-(1) (VI), ebenso III, auch IV liefert V. Analog wird Buten-(2)-diol-(1.4) (VII) zu Crotonaldehyd (VIII), Hexen-(3)-diol-(2.5) (IX) u. Hexen-(4)-diol-(2.3) (X) zu einem Gemisch von Hexen-(3)-on-(2) (XI) u. Hexen-(3)-on-(4) (XII) dehydratisiert, die 2.3-Dimethylderiv. von VII u. Buten-(3)-diol-(1.2) (XIII) zu einem Gemisch von 2.3-Dimethylbuten-(2)-al-(1) (XIV) u. 2.3-Dimethylbuten-(3)-al-(1) (XV). Für den Mechanismus dieser Rkk. wird die Bldg. eines tetrapolaren Ions CH<sub>3</sub>-CH<sup>+</sup>-CH<sup>-</sup>-CH<sup>+</sup>-CH<sup>-</sup> in das pentapolare Ion CH<sub>3</sub>-CH<sup>-</sup>-CH<sup>+</sup>-CH<sup>-</sup>-CH<sup>+</sup>-O<sup>-</sup> mit H<sup>+</sup> übergeht; dabei ist eine reversible Cyclisierung zu einem aktivierten Hydrofuranring (in 3 +, in 4 -) bzw. einem anomal aktivierten (in 3 -, in 4 +) möglich. Komplizierter sind die Verhältnisse bei arom. Glykolen (vgl. C. 1946. II. 2123).

Versuche: Wie II, III u. IV aus I, werden auch die anderen Diole aus den Dienen über die Dibromide dargestellt. Konstanten: II, Kp. <sub>11,5</sub> 127°, D. <sup>19</sup> 1,0249,  $n_D^{19}$  1,4736; III, Kp. <sub>11,5</sub> 107°, D. <sup>19</sup> 1,0118,  $n_D^{19}$  1,4650; IV, Kp. <sub>11,5</sub> 90°, D. <sup>19</sup> 1,0081,



$n_D^{19}$  1,4584; VII, Kp.<sub>12</sub> 131,5°, F. 25°, D.<sup>21</sup> 1,0699,  $n_D^{21}$  1,4772; IX, Kp.<sub>13</sub> 121°, D.<sup>19</sup> 0,9860,  $n_D^{19}$  1,4662; X, Kp.<sub>13</sub> 102,5°, D.<sup>19</sup> 0,9817,  $n_D^{19}$  1,4617; Hexen-(2)-diol-(1.4), Kp.<sub>11</sub> 141°, D.<sup>20</sup> 0,9920,  $n_D^{19}$  1,4701; Hexen-(3)-diol-(1.2), Kp.<sub>11</sub> 123°, D.<sup>20</sup> 0,9880,  $n_D^{19}$  1,4680; Hexen-(1)-diol-(3.4), Kp.<sub>11</sub> 108°, D.<sup>20</sup> 0,9825,  $n_D^{19}$  1,4620; 2.3-Dimethyl-VII, Kp.<sub>11</sub> 139° (cis-fl., trans-F. 81°), D.<sup>21</sup> 1,0393,  $n_D^{21}$  1,4911; 2.3-Dimethyl-XIII, Kp.<sub>11</sub> 110°, D.<sup>21</sup> 1,000,  $n_D^{21}$  1,4650. Die Ausbeute an Diolen ist bei direkter u. indirekter Verseifung etwa dieselbe (55—75%), bei den Hexadien-(1.3)-dibromiden nur 30—35%. Konstanten der Aldehyde: V, Kp.<sub>65</sub> 56°, Kp.<sub>760</sub> 124°, D.<sup>21</sup> 0,8532,  $n_D^{21}$  1,4439, D. des Semicarbazons (FS.) 179°; VI, Kp.<sub>65</sub> 39°, Kp.<sub>760</sub> 106°, D.<sup>21</sup> 0,8532,  $n_D^{21}$  1,4209, FS. 123°; VIII, Kp. 102°, D.<sup>15</sup> 0,8575,  $n_D^{15}$  1,4436, FS. 184°; Hexen-(2)-al-(1), Kp.<sub>65</sub> 80°, Kp.<sub>760</sub> 146°, D.<sup>17</sup> 0,8610,  $n_D^{17}$  1,4480, FS. 179°; Hexen-(3)-al-(1) (?), Kp.<sub>65</sub> 60°, Kp.<sub>760</sub> 127°, D.<sup>17</sup> 0,8595,  $n_D^{17}$  1,4290, FS. 140°; XI, Kp. 140°, D.<sup>16</sup> 0,8540,  $n_D^{16}$  1,4400, FS. 198°; Hexen-(4)-on-(2), Kp. 127°, D.<sup>16</sup> 0,8520,  $n_D^{16}$  1,4300, FS. 145°; XIV, Kp.<sub>65</sub> 81°, Kp.<sub>760</sub> 146°, D.<sup>23</sup> 0,8980,  $n_D^{23}$  1,4686, FS. 271°; XV, Kp.<sub>65</sub> 43,5°, Kp.<sub>760</sub> 107°, D.<sup>23</sup> 0,8401,  $n_D^{23}$  1,4200, FS. 137°. Mit SCHIFFSchem Reagens geben die  $\beta$ -Äthylenaldehyde violettrosa, die  $\alpha$ -Äthylenaldehyde blaue Färbung. V u. VI werden durch Hydrierung als linear nachgewiesen. Mit CH<sub>3</sub>MgBr liefert V Hexen-(2)-ol-(5), Kp. 137°, D.<sup>18</sup> 0,8405,  $n_D^{18}$  1,4361, VI Hexen-(3)-ol-(5), Kp. 139°, D.<sup>18</sup> 0,8367,  $n_D^{18}$  1,4350; diese Alkohole lassen sich zu einem Gemisch von Hexadienen bzw. Propionaldehyd u. Buten-(2) dehydratisieren. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 218—25. Mai/Juni 1944.)

R. K. MÜLLER. 570

Orville J. Sweeting und John R. Johnson, *Untersuchungen von 1.3-Dienen*. 2. Mitt. Stereoisomerie von Bromiden und Glykolen, die sich von 2.3-Dimethylbutadien-(1.3) ableiten. (1. vgl. C. 1941. II. 1267.) Vff. untersuchten Struktur u. Konfiguration von Bromierungsprod. des 2.3-Dimethylbutadiens-(1.3) (I). Von den erhaltenen Verb.: krist. Dibromid (II), fl. Dibromid (III) u. krist. Tetrabromid (IV) wurde III schon früher von anderen Autoren als 1.4-Dibrom-2.3-dimethylbuten-(2) identifiziert. Zwischen II u. III besteht ein sich langsam einstellendes Gleichgewicht. Aus II u. III entstehen mit K-Acetat krist. (IIa) u. fl. Diacetat (IIIa) u. nach deren Verseifung krist. (IIb) u. fl. Diol (IIIb). Bei Bromierung entsteht aus II wie aus III das gleiche IV, aus IIa u. IIIa ein 1.4-Diacetoxy-2.3-dibrom-2.3-dimethylbutan, das mit der aus IV u. CH<sub>3</sub>COOAg erhältlichen Verb. ident. zu sein scheint. Aus dem chem. u. physikal. (Dipolmoment) Verh. schließen Vff., daß II u. III cis-trans-Isomere sind u. daß II trans-, III cis-Konfiguration zukommt.

Versuche: 2.3-Dimethylbutadien (I), Kp.<sub>741</sub> 69—70°, aus Pinakon oder Pinakolin nach Org. Synth. 22. [1942.] 40,  $n_D^{25}$  1,4310, D.<sup>25</sup> 0,72653. — trans-1.4-Dibrom-2.3-dimethylbuten-(2) (II), C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>, F. 47,0—47,5° (PAe.), Kp.<sub>15</sub> 88,5—91,5°. a) durch 5std. Zutropfen von 0,5 Mol Br<sub>2</sub> in Chlf. zur Chlf.-Lsg. von 0,5 Mol I bei —10° (gleiches Ergebnis bei Temp. zwischen —20 u. +30°) unter Rühren, neben etwas III u. IV; 87% (Ausbeute); b) aus dem Filtrat von IV nach 12 Std. bei —10°; 65%; durch fraktionierte Dest. der Mutterlauge (neben 4% III), weitere 10%. Entsteht auch bei kurzem Stehen von III, isolierbar durch Ausfrieren bei —30°. — cis-1.4-Dibrom-2.3-dimethylbuten-(2) (III), C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>, Kp.<sub>5</sub> 77,5—79,5°; a) durch 2std. Zutropfen von 1,1 Molen Br<sub>2</sub> in Chlf. zur Chlf.-Lsg. (Temp. —10°) von 1,1 Molen I bei Temp. < 30° unter Rühren u. UV-Bestrahlung u. weiteres 8std. Rühren bei 25° neben 10% II (Kp.<sub>5</sub> 88—92°); 49%. b) Durch sehr langsame Vakuumdest. von 25 g II (Dampftemp. 55—70°, Badtemp. 120°) u. Fraktionieren des Dest.; 11,1 g; D.<sup>25</sup> 1,6695,  $n_D^{25}$  1,5420,  $n_D^{25}$  1,5558. Gibt bei Ozonisierung in PAe. (10 Std. bei —70°, 10 Std. stehen bei —30°) u. reduzierende Zers. des Ozonids 57% Bromaceton (identifiziert als 2.4-Dinitrophenylhydrazon, F. 122—123°) u. eine Spur HCHO. — trans-1.4-Diacetoxy-2.3-dimethylbuten-(2) (IIa), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, F. 38,5—39°, bei 10std. Kochen von II in absol. A. mit K-Acetat, 67%. — trans-2.3-Dimethylbuten-(2)-diol-(1.4) (IIb), F. 57—58° (A.), aus IIa u. Ba(OH)<sub>2</sub> in A. (5 Std. Rühren u. Kochen), 46%. Bisphenylurethan, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 157,0—157,5° (Chlf.). — cis-1.4-Diacetoxy-2.3-dimethylbuten-(2) (IIIa), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>7</sub> 108—111°, Kp.<sub>28</sub> 138—144°, aus II + K-Acetat, 88% (roh), 75% (rein),  $n_D^{25}$  1,4532;  $n_D^{25}$  1,4416. — cis-2.3-Dimethylbuten-(2)-diol-(1.4) (IIIb), Kp.<sub>5</sub> 110—115°, aus IIIa + KOH analog IIb. Bisphenylurethan, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 147,0—148,0°. — 1.2.3.4-Tetrabrom-2.3-dimethylbutan (IV), C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>4</sub>, F. 138,5—139,0° (absol. A.), a) aus 0,93 Mol I in PAe. mit 0,93 Mol Br<sub>2</sub> (7 Std. Zutropfen, Temp. < 0°); 25,5 g. b) durch 6 (bzw. 5) Std. Kochen von II (bzw. III) mit 1 Äquivalent Br<sub>2</sub> in PAe., 60 (bzw. 76)%. — 1.4-Diacetoxy-2.3-dibrom-2.3-dimethylbutan, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, Kp.<sub>7</sub> 73—76°, aus IIa (bzw. IIIa) in CCl<sub>4</sub> u. Br<sub>2</sub> bei —10°, 17 (bzw. 16)%, wahrscheinlich ident. mit aus IV

+ CH<sub>3</sub>COOAg in Eisessig (14 Std. bei 85–90°) entstehender Verbindung. — 2.3-Dibrom-2.3-dimethylbutan, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>, F. 177–177,5° (unter Druck) aus Pinakon + wasserfreiem HBr. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1057–61. 18/6. 1946. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Baker Labor. of Chem.) G. PRACEJUS. 570

**Robert C. Hockett, Maryalice Conley, Milton Yusem und Robert I. Mason, Bleitetraacetatoxydationen in der Zuckerreihe.** 9. Mitt. Die Struktur des Arlitans, eines Monoanhydrids des Sorbits. (8. vgl. C. 1946. I. 50; 10. vgl. C. 1948. I. 578.) Aus dem Verb. des Arlitans bei der Bleitetraacetatoxydation wird auf einen 1.4-Ring geschlossen. Sichere Bestätigung bringen Methylierung sowie Oxydation mit HNO<sub>3</sub> zur d-(+)-Dimethoxybernsteinsäure. WALDENSche Umkehr an C<sub>4</sub> tritt während der Anhydrierung nicht ein, wie aus dem Vgl. mit einem synthetisierten D-3.6-Anhydrodulcit hervorgeht.

Versuche (alle Drehungen in g/100 cm<sup>3</sup> Lsg.): D-3.6-Anhydrodulcit, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 16,1° (6,5; W.), aus α-Methyl-3.6-anhydro-D-galaktopyranosid durch Behandeln mit 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25° u. Red. mit Na-Amalgam; Sirup, 93% Ausbeute. — Tetraacetyl-D-3.6-anhydrodulcit, C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> – 16,9° (5,1 > 6; A.), aus vorst. Verb. mit Acetanhydrid in Pyridin; Sirup. Entacetylierung mit Na-Methylat, 90 Min. Kochen. — 2.3.5-Tribenzoyl-6-p-toluolsulfonarylritan, C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>S, F. 161,5 bis 163°, [α]<sub>D</sub> + 35,1° (2; CHCl<sub>3</sub>), aus Arlitan u. p-Toluolsulfochlorid in absol. Pyridin; nach 6 Std. mit Benzoylchlorid u. nach 14 Std. mit Eiswasser versetzen; Nadeln aus Benzol/Isopentan, löslich in Chlf., Benzol, Pyridin. (J. Amer. chem. Soc. 68. 922–26. 18/6. 1946. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.)

OTTERBACH. 580

**Sol Soltzberg, R. Max Goepf jr. und Werner Freudenberg, Hexitanhydride.** Synthese und Struktur von Arlitan, dem 1.4-Monoanhydrid des Sorbits. (Vgl. vorst. Ref.) Beim Erhitzen von Sorbit in Ggw. katalyt. Mengen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht Arlitan (I), ein gegen W., verd. Säuren oder Alkali beständiges Monoanhydrid. Der Struktur-beweis wurde geführt durch Methylieren zum sirupösen Tetramethylderiv. (II), das sich mit einem aus 2.3.5.6-Tetramethylsorbit durch Anhydrieren hergestellten Präp. ident. erwies. Durch oxydativen Abbau von II mit HNO<sub>3</sub> entstand d-Dimethoxybernsteinsäure. Bei der Einw. von Benzaldehyd auf I wurden 2 verschied. Monobenzalderivv. erhalten, die sich wieder zu den Ausgangsstoffen hydrolysieren ließen. Aus den Mutterlaugen der Arlitansynth. konnte bei der Behandlung mit m-Nitrobenzaldehyd ein krist. Di-m-nitrobenzylidenhexitan vom F. 194° abgeschieden werden, welches mit keinem entsprechenden Deriv. eines der bekannten Hexitmonoanhydride ident. ist.

Versuche: 1.4-Sorbitan (I), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, F. 115–116°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> – 21,9° (c = 2,5; W.), aus 100 g Sorbit durch Erhitzen im Vakuum 30 Min. auf 135–145° mit 1,1 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 10–15 cm<sup>3</sup> W.; krist. aus Isopropanol; 33 g (Ausbeute). — Tetramethyl-arlitan (II), C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, Kp.<sub>14</sub> 170–174°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4310, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> – 38,92°, durch Methylieren von 5 g Arlitan mit Dimethylsulfat/NaOH in CCl<sub>4</sub> u. Extrahieren mit Chlf.; 4,9 g. — d-Dimethoxybernsteinsäurediamid, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 260–265°, [α]<sub>D</sub> + 98,3° (W.), durch Oxydieren (5 Std., 100°) von 5 g II mit 35 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (D. 1,42); nach dem Eindampfen u. Absublimieren von Oxalsäure hinterbleiben 0,3 g eines Sirups, der beim Einleiten von NH<sub>3</sub> in seine methylalkohol. Lsg. kristallisiert. — 2.3.5.6-Tetramethylsorbit, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4569, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> – 6,9° (c = 6,1; W.), aus 2.3.5.6-Tetramethylglucofuranose durch Red. in wss.-alkoh. Lsg. bei 135° u. 1500 lbs./sq. in. in Ggw. von RANEY-Nickel. — 2.3.5.6-Tetramethyl-1.4-sorbitan (II), aus vorst. Verb. durch Erhitzen im Vakuum in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Monobenzylidenarlitan, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, F. 136–140°, [α]<sub>D</sub> + 33,72° (A.), aus 10 g Arlitan durch Erhitzen mit 45 g Benzaldehyd am Rückfluß u. Dest. des Sirups; 12 g. Bei der fraktionierten Kristallisation aus Ae. wurde noch ein weniger lösl. Isomeres vom F. 121–122° erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 68. 919–21. 18/6. 1946. Wilmington, Del., Fordham Univ. u. Atlas Powder Co.)

OTTERBACH. 580

**R. C. Hockett, H. G. Fletcher jr., Elizabeth L. Sheffield und R. Max Goepf jr., Hexitanhydride.** Die Struktur von Isosorbit, einem kristallinen Dianhydrosorbit. (Vgl. vorst. Ref.) Die 1.4–3.6-Dianhydro-Struktur des von HARDEN krist. erhaltenen Dianhydrosorbts („Isosorbit“) (I) wird bestätigt (vgl. BELL u. Mitarbeiter, J. physic. Chem. 44. [1940.] 862). Die Verb. bildet sich leicht sowohl aus Arlitan als auch aus 3.6-Anhydrosorbit, dagegen nicht aus 1.5-Anhydrosorbit (Polygalit). Sie wird durch Bleitetraacetat nicht angegriffen u. reagiert mit Triphenylchlormethan nur äußerst langsam. Mit Benzoylchlorid entsteht ein Dibenz-



zolylderiv., das mit einem Isomeren von 1.6-Dibenzoyldianhydrosorbit ident. ist, welches beim Erhitzen von 1.6-Dibenzoylsorbit in Ggw. von p-Toluolsulfonsäure entsteht.

Versuche (alle Drehungen in g/100 cm<sup>3</sup> Lsg.): 1.4—3.6-Dianhydrosorbit (I), F. 61,9—64°,  $[\alpha]_D^{20}$  + 45,2° (3,5; W.),  $[\alpha]_D^{25}$  + 32,8° (2,47; CHCl<sub>3</sub>),  $[\alpha]_D^{35}$  + 64,9° (2,32; Pyridin), durch Istd. Erhitzen von 15 g Sorbit mit 0,25 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vakuum auf 140—150° u. Dest. des Sirups bei 160—170°/2 mm; hygroskop. Kristalle aus Äthylacetat; 9,8 g (Ausbeute). Oder durch Erhitzen von Arlitan in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 140—170° u. Abdestillieren bei 5 mm; Kristalle beim Animpfen des Destillats; 79%. Ebenso mit 3.6-Anhydrosorbit; 67%. Leicht lösl. in W., A., CHCl<sub>3</sub>, Dioxan, Essigsäure; wenig in Äthylacetat, Bzl., Ae., Aceton. — 2.5-Dibenzoyl-1.4—3.6-dianhydrosorbit, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, F. 101,5—102,5°,  $[\alpha]_D^{20}$  + 23,1° (1,145; CHCl<sub>3</sub>), aus I durch Umsetzen mit Benzoylchlorid in Pyridin u. Eingießen in W.; Nadeln aus A.; 75%. Oder aus 1.6-Dibenzoylsorbit durch 3std. Kochen in Tetrachloräthan in Ggw. von p-Toluolsulfonsäure; prismat. Büschel aus A./W.; 34%. — Isomeres Dibenzoyldianhydrosorbit, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, F. 125,8—126,3°,  $[\alpha]_D^{25}$  + 1,35° (1,109; CHCl<sub>3</sub>), durch Eindampfen der Mutterlauge aus vorst. Rk., Aufnehmen des Sirups in A. u. tropfenweise Zugabe von W.; aus A. Nadeln. — 2.5-Ditryl-1.4—3.6-dianhydrosorbit, C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, F. 92—94°,  $[\alpha]_D^{27}$  + 44,3° (0,38; CHCl<sub>3</sub>), aus I u. Tritylchlorid durch 2½-jähriges Stehenlassen bei Zimmertemp. in Pyridin; Mikrokristalle aus wss. Alkohol. — 2.5-Diosyl-1.4—3.6-dianhydrosorbit, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, F. 98,3 bis 99,6°,  $[\alpha]_D^{20}$  + 57,4° (1,068; CHCl<sub>3</sub>), aus I u. Tosylchlorid in Pyridin; Kristalle aus Methanol; 71%. — Monojodmonosyl-1.4—3.6-dianhydrosorbit, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>SJ, F. 90,8 bis 91,3°,  $[\alpha]_D^{20}$  + 52,73° (2,6; CHCl<sub>3</sub>), aus vorst. Verb. u. NaJ durch Erhitzen in Aceton auf 120°, in Acetylnacetan auf 140° oder in Essigätherid am Rückfluß; Kristalle aus Methanol. (J. Amer. chem. Soc. 68. 927—30. 18/6. 1946.)

OTTERBACH. 580

R. C. Hockett, H. G. Fletcher jr., Elizabeth L. Sheffield, R. Max Goepf jr. und Sol Solzberg, Hexitanhydride. Die Struktur des Anhydromannits von Brigl und Grüner. Die Struktur des Isomannids. (Vgl. vorst. Reff.) Beim Erhitzen von 1.6-Dibenzoylmannit in Tetrachloräthan in Ggw. von wenig p-Toluolsulfonsäure entstehen schon beschriebene Prodd. (vgl. BRIGL u. GRÜNER, C. 1934. I. 528; C. 1934. II. 2671), denen aber auf Grund der vorliegenden Unters. neue Strukturen zuerkant werden: 1.6-Dibenzoyl-2.4-monoanhydromannit ist 2.6-(oder 3.6)-Dibenzoyl-1.4-anhydromannit. Die Verb. wird von Bleitetraacetat nicht angegriffen; durch Entbenzoylieren mit methanol. NH<sub>3</sub> entsteht der schon von VALENTIN (vgl. C. 1936. II. 477) beschriebene 1.4-Anhydromannit. Beim Behandeln mit Benzaldehyd u. ZnCl<sub>2</sub> läßt sich ein 5.6-Monobenzyliden-2.3-dibenzoyl-1.4-mannitan darstellen, dem diese Konst. (unter Wanderung einer Benzoylgruppe während der Acetalisierung) zugeschrieben werden muß, da sich beim Abspalten der 2 Benzoylgruppen 5.6-Benzyliden-1.4-mannitan bildet u. diese Verb. bei der Bleitetraacetat-oxydation ohne Bldg. von Formaldehyd 1 Mol Oxydationsmittel verbraucht. Der ebenfalls beschriebene 1.6-Dibenzoyl-2.4—3.5-dianhydromannit (I) (Dibenzoyl-, „Isomannid“) ist ein Deriv. des 1.4—3.6-(oder 1.5—3.6)-Dianhydromannits, der sich aus I durch Entbenzoylieren herstellen läßt. Dieser Dianhydromannit ist auch direkt durch Erhitzen von Mannit in Ggw. von Schwefel- oder Phosphorsäure zugänglich u. liefert beim Benzoylieren I. Die Tritylierung von 1.4-Anhydromannit verläuft ungleich schneller als die des Dianhydromannits, weshalb auf die Abwesenheit von prim. Hydroxylgruppen geschlossen wird.

Versuche (alle Drehungen in g/100 cm<sup>3</sup> Lsg.): 5.6-Benzyliden-1.4-mannitan, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>; F. 143—144°, durch Debenzoylierung von 2.3-Dibenzoyl-5.6-benzyliden-1.4-anhydromannit mit methanol. NH<sub>3</sub>. — Isomannid, F. 86,0—86,5°,  $[\alpha]_D^{20}$  + 90,85° (2,54; W.), durch Schmelzen von Mannit mit wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Istd. Stehenlassen bei 140° u. Abdestillieren bei 2 mm; Kristalle aus Äthylacetat; 34% (Ausbeute). — Ditrylisonannid, C<sub>44</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>, F. 92—94°,  $[\alpha]_D^{27}$  + 44,3° (0,38; CHCl<sub>3</sub>), durch 2½-jähriges Stehenlassen einer Lsg. von Isomannid mit Tritylchlorid in Pyridin; Kristalle aus wss. Alkohol. (J. Amer. chem. Soc. 68. 930—35. 18/6. 1946.)

OTTERBACH. 580

R. C. Hockett, Morris Zief und R. Max Goepf jr., Hexitanhydride. Die Struktur des „2.5-Anhydromannits“ von Brigl und Grüner (2.5-Anhydrosorbit). (Vgl. vorst. Reff.) Einem weiteren von BRIGL u. GRÜNER beschriebenen Prod., dem „2.5-Anhydromannit“, wird die Struktur eines 2.5-Anhydrosorbites gegeben, da bei der Bleitetraacetat-oxydation kein Formaldehyd entsteht u. das Oxydationsprod. opt.

inakt. ist. Der Ringschluß von 2 nach 5 ist demnach unter WALDENSCHER Umkehr vor sich gegangen.

Versuche: 3,3'-Dibenzoyl-2,2'-di-[D-glycerinaldehyd]-äther-Dihydrat, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>, F. 124—126°. 2,5-Monoanhydro-1,6-dibenzoylsorbit wird in Eisessig der Bleitetraacetatoxydation unterworfen. Nach Entfernen des Pb mit H<sub>2</sub>S wird das Filtrat zum Sirup eingengt, W. u. A. zugegeben. Beim Schütteln tritt Kristallisation ein. Nadeln aus Bzn./PAe.; 61% Ausbeute. — 2,5-Monoanhydrosorbit, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Aus 1 g 2,5-Monoanhydro-1,6-dibenzoylsorbit durch Debenzoylieren mit Na-Methylat in Chlf. (18 Std. Stehenlassen). Der nach dem Einengen entstandene Gummi war wasserlös., kristallisierte aber nicht. (J. Amer. chem. Soc. 68. 935—37. 18/6. 1946.) OTTERBACH. 580

R. C. Hockett und Elizabeth L. Sheffield, *Hexitanhydride. Darstellung und Strukturbeweis von 1,5-3,6-Dianhydromannit (Neomannid). Die Struktur des Isomannids.* (Vgl. vorst. Reff.) Mit Hilfe von 1,5-Monoanhydromannit wird durch weitere Anhydrierung der 1,5-3,6-Dianhydromannit (Neomannid) dargestellt, welcher mit dem vorst. beschriebenen Isomannid nicht ident. ist. Isomannid kann demnach nur ein 1,4-3,6-Dianhydromannit sein.

Versuche (alle Drehungen in g/100 cm<sup>3</sup> Lsg.): 1,5—3,6-Dianhydromannit, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, F. 112,8—113,3°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 6,40° (2,93 oder 5,65; W.), durch 2std. Kochen am Rückfluß von 6-Tosyl-2,3,4-tribenzoyl-1,5-anhydromannit mit Na-Methylatlösung; Kristalle aus Äthylacetat; 63% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 68. 937—39. 18/6. 1946.) OTTERBACH. 580

Hewitt G. Fletcher jr. und R. Max Goepf jr., *Hexitanhydride. 1,4-3,6-Dianhydro-L-Idit und die Strukturen von Isomannid und Isosorbit.* (Vgl. vorst. Reff.) Beim Erhitzen von L-Idit in Ggw. von wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht ein Dianhydroidit. Nach dem Benzoyleieren ist diese Substanz ident. mit 2 Prodd., die durch Isomerisierung u. nachfolgende Benzoyleierung sowohl aus 1,4—3,6-Dianhydrosorbit (Isosorbit) als auch aus 1,4—3,6-Dianhydromannit (Isomannid) erhalten werden konnten. Da unter den eingehaltenen Bedingungen die Anhydroringe stabil bleiben, kann es sich bei dem Deriv. des Idits nur um 2,5-Dibenzoyl-1,4—3,6-dianhydro-L-Idit handeln. Für das benzoylfreie Deriv. wird der Name L-Isoidid vorgeschlagen.

Versuche (alle Drehungen in g/100 cm<sup>3</sup> Lsg.): 2,5-Dibenzoyl-1,4—3,6-dianhydro-L-Idit, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, F. 111°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 140,3° (2,03; CHCl<sub>3</sub>), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 110,5° (2,07; Pyridin) aus L-Idit durch Erhitzen mit wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5/4 Std. auf 140°, Abdestillieren bei 2 mm u. Umsetzen mit Benzoylchlorid in Pyridin; Kristalle aus A., 31,4% (Ausbeute). Oder aus 50 g 1,4—3,6-Dianhydrosorbit durch 2std. Erhitzen mit RANEY-Ni bei 265 at H<sub>2</sub> auf 190—200° u. Behandeln des Sirups mit Benzoylchlorid in Pyridin. Nadeln aus n-Butanol; 16,1 g. Oder aus 50 g 1,4—3,6-Dianhydromannit in analoger Weise; 0,91 g. — 1,4—3,6-Dianhydro-L-Idit (L-Isoidid), C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, F. 63,8—64,4°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 20,8° (2,02; W.), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 33,3° (2,24; Pyridin). aus vorst. Verb. durch Stehenlassen mit Na-Methylat in Methanol; asbestähnliche Nadeln aus Äthylacetat; 35,5%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 939—41. 18/6. 1946.)

OTTERBACH. 580

R. N. Keller und Peter A. S. Smith, *Salze und Ester der Hydroxylamin-O-sulfonsäure.* Um die Rolle des als akt. Zwischenprod. bei der Aminierung aromat. Kerne mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure (I) in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> (vgl. C. 1945. II. 638) vermuteten Al-Salzes der I zu klären, stellen die Vff. verschied. I-Salze dar u. untersuchen sie auf ihre Stabilität u. katalyt. Wrkg. bei dieser Aminierung. Ein reines Al-Salz konnte nicht isoliert werden. Einige Salze werden in 2 Formen erhalten, wovon eine relativ stabil ist, die andere aber heftig verpufft. Unter den Prodd. der therm. Zers. der Salze weisen die Vff. NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>OH u. — im Falle des NH<sub>3</sub>-Salzes — N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> nach, womit die Befunde von SOMMER u. Mitarbeitern (vgl. Z. anorg. allg. Chem. 147. [1925.] 142) bestätigt werden, daß NH (oder NH<sub>2</sub><sup>+</sup>) ein intermediäres Zersetzungsprod. ist. Alle dargestellten Salze aminieren *Toluol* (II) nur in Ggw. von AlCl<sub>3</sub>, aber nicht allein. — Bzgl. des Mechanismus der Aminierung mit I läßt die durch AlCl<sub>3</sub> nicht beeinflussbare Bldg. von β-Aminopyridin bei der therm. Zers. des Pyridin-I-Salzes sowie die ebenso ohne Katalysator heftig verlaufende Aminierung von Benzylamin durch I den Schluß zu, daß für die Aminierung ein enger mol. Kontakt zwischen KW-stoff u. I — wie in den genannten Fällen durch die Salzbdg. — notwendig ist. Wo keine Salzbdg. zwischen I u. dem Rk.-Partner möglich ist, vermitteln Verbb., die einerseits zumindest intermediäre Salze (z. B. Al) mit I bilden u. andererseits gleichzeitig zur Bldg. von Koordinationskomplexen mit den aromat. KW-stoffen befähigt sind, den notwendigen engen Kontakt. Außer AlCl<sub>3</sub>,



katalysieren daher auch z. B. FeCl<sub>3</sub> u. BF<sub>3</sub>, während SOCl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, POCl<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SnCl<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, Al-Äthoxyd, -Amalgam u. -Sulfat, LiCl, HCl, SiCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> unwirksam sind. — Auf Grund der früheren Unters. (l. c.) erwarten die Vff. eine erhöhte katalyt. Wrkg. von den KW-stoffen löslicheren I-Derivaten. Die zu diesem Zweck dargestellten I-Ester aminierten aber nicht besser als I selbst.

Versuche: Darst. der stabilen *Hydroxylamin-O-sulfonsäure(I)-Salze*: Im allg. durch Einrühren einer auf 0° gekühlten Lsg. von 0,001 Mol der kationienliefernden Base oder eines Salzes in 15 ml absol. Methanol (III) (eventuell unter Zusatz von W. völlig gelöst) in eine Lsg. von 0,001 Mol I in 15 ml eiskaltem III u. eventuell (z. B. beim Ag-Salz) vollständige Fällung des Salzes mit Bzl., Ae. oder PAe., rasche Filtration, Waschen mit A. u. Ae. u. Trocknen im Vakuum. Ausbeute 20—90%. Best. des Reinheitsgrades durch Lösen in einer eiskalten HCl-sauren KJ-Lsg. u. Titration des in 1 Std. freigesetzten J<sub>2</sub>. Wesentliche Verunreinigungen sind durch I-Methanolyse gebildete Methylsulfate. Prüfung der aminierenden Wrkg. der I-Salze durch ½std. Erhitzen unter II mit u. ohne AlCl<sub>3</sub>, Nachw. des gebildeten *Toluidins* durch Diazotierung u. Kupplung mit β-Naphthol. Darst. der instabilen I-Salze entweder durch möglichst rasches Arbeiten wie vorst. (Meth. A) oder durch Behandlung einer I-Suspension in absol. Ae. mit der alkoh. Basenlsg. (Meth. B). — Folgende stabile Salze wurden dargestellt: *Na-Salz* (Zers.-Temp. beim Erhitzen in Capillare um 18°/Min.), undefiniert, sintert bei ca. 150°, aus NaOH, Na-Methoxyd, -Äthoxyd oder -Acetat; (Reinheitsgrad) 94,5—97,5%. Instabiles Salz nach Meth. A; verpufft. — *Pyridinsalz*, ca. 30°, aus freier Base; 97,6%. Therm. Zers. liefert ca. 2% β-Aminopyridin. — *NH<sub>4</sub>-Salz*, sintert bei ca. 120°, aus NH<sub>4</sub>OH; 92,6%. Instabiles Salz nach Meth. B; verpufft. — *Trimethylaminsalz*, 103—105°, aus freier Base; 98,6%. — *Pb(II)-Salz*, 66—75°, aus Acetat; kann plötzlich explodieren; 79—80%. — *Ag-Salz*, undefiniert, aus Nitrat; 92,5%. — *Hydroxylaminsalz*, 63—66°, aus freier Base; 97,5%. Instabiles Salz nach Meth. B; verpufft. — *Guanidinsalz*, 50—55°, aus Thiocyanat, Nitrat oder Acetat; 97,5%. — *Zn-Salz*, 78°, aus Acetat; 73%. — *K-Salz*, (instabil) ca. 20°, aus Thiocyanat, Hydroxyd oder Acetat; 61%. — *Hydrazinsalz* (instabil). — *Al-Salz*, nicht isolierbar; liegt vermutlich vor beim Verreiben äquivalenter Mengen trockenen AlCl<sub>3</sub> u. I, wobei HCl entwickelt wird. Das Rk.-Gemisch aminiert Bzl. u. II. — Einigermassen reine Zn-, Fe(III)-, Cu(II)-, Hg(II)-, Mg- u. Anilinsalze waren (teilweise wegen ihrer hohen Löslichkeit) nicht erhältlich. — *Hydroxylamin-O-sulfonsäuremethyl ester*, CH<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>ONH<sub>2</sub>, F. 120—130°, durch Umsetzung einer Suspension von Ag-I-Salz in absol. III mit CH<sub>3</sub>J u. nach Filtration rasches Konzentrieren der Lsg. im Vakuum; Krusten; unreines Produkt. — *Sulfat des Hydroxylamin-O-sulfonsäureäthylesters*, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>2</sub>ONH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus gepulvertem Hydroxylaminsulfat u. Äthylchlorsulfonat durch schrittweises Erhitzen im Laufe einer Std. zum Kochen unter starker HCl-Entw., Kühlen, Dekantieren, Abpressen u. Waschen der Paste mit PAe.; aus der stark oxydierend wirkenden Lsg. in W. oder III kann weder das Sulfat noch der freie Ester wiedergewonnen werden. (J. Amer. chem. Soc. 68. 899—902. Mai 1946. Ann Arbor, Mich., Univ., Chem. Labor.)

PRCHAL. 600

**Winston Paul Wallace und Henry R. Henze, Ketoäther.** 10. Mitt. *1-Methoxyäthylalkylketone*. (9. vgl. C. 1944. II. 410.) Durch Umsetzung von Alkylmagnesiumsalzen mit α-Methoxypropionitril dargestellte *1-Methoxyäthylalkylketone* wurden als Semicarbazone charakterisiert.

Versuche: 1-Chloräthylmethyläther, Kp.<sub>716</sub> 70—72°, aus Paraldehyd u. Methanol mit HCl, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9909; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3969; 95% (Rohausbeute). — α-Methoxypropionitril (I), Kp.<sub>740</sub> 117—119°, aus vorst. Verb. u. CuCN in absol. Ae., D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8928; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3818; 36%. — Folgende 1-Methoxyäthylalkylketone der Zus. RCO—CH(CH<sub>3</sub>)OCH<sub>3</sub> wurden durch Rk. von Alkylmagnesiumsalzen mit I in Ae., Zers. mit verd. HCl, Extraktion mit Ae. u. Dest. des Rückstandes dargestellt: R = Methyl, Kp.<sub>739</sub> 115—116°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9014; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3936; 37%. Semicarbazone (S), F. 141° (aus Bzl.). — R = Äthyl, Kp.<sub>750</sub> 135—136°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8965; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4019; 22%. S. F. 120,5°. — R = n-Propyl, Kp.<sub>746</sub> 154—155°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8913; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4091; 33%. S. F. 169°. — R = Isopropyl, Kp.<sub>31</sub> 57—58°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8890; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4092; 13%. S. F. 146°. — R = n-Butyl, Kp.<sub>36</sub> 81—82°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8862; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4160; 63%. S. F. 154°. — R = Isobutyl, Kp.<sub>3</sub> 51—52°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8795; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4128; 21%. S. F. 145°. — R = sek.-Butyl, Kp.<sub>76</sub> 76—77°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8872; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4158; 43%. S. F. 127°. — R = tert.-Butyl, Kp.<sub>31</sub> 54—64°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8895; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4130; 14%. S. F. 121°. — R = n-Amyl, Kp.<sub>3</sub> 60 bis 61°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8828; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4207; 36%. S. F. 144°. — R = Isoamyl, Kp.<sub>6</sub> 64—65°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup>

0,8795;  $n_D^{20}$  1,4191; 29%. S, F. 154,5°. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2882. Dez. 1942. Austin, Texas, Univ.)

BACH. 740

**Daniel Swern und E. F. Jordan**, *Aliphatische Ester von 9.10-Dioxyostearinsäuren*. Die beiden 9.10-Dihydrostearinsäuren (I) wurden mit 12 gesätt. prim. aliph. Alkoholen verestert. Die Ester waren farblose hochschm. MM., mit sehr niedrigem Dampfdruck, die als Wachse Verwendung finden können.

Versuche: I, F. 95 u. I, F. 130°, aus Ölsäure durch Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Essigsäure bzw. mit alkal. KMnO<sub>4</sub>. — 9.10-Dihydrooctadecylalkohol, F. 84,5—86°, aus Öleylalkohol. — *Nächst. Ester von I (F. 130°)* entstanden mit den niederen Alkoholen in Ggw. von Naphthalin- $\beta$ -sulfonsäure durch 8std. Erhitzen auf 100°, Gießen in sd. W. u. Rekristallisation aus A., bei höheren Alkoholen wurde als Lösungsm. Bzl. verwendet, wobei das gebildete W. azeotrop abdest. wurde: *n-Propyl*, F. 92,5—93,5°; 51% (Ausbeute). — *n-Butyl*, F. 89—90°; 50%. — *Isobutyl*, F. 89,5—90,5°; 18%. — *n-Amyl*, F. 86,5—88°; 46%. — *n-Hexyl*, F. 87 bis 87,5°; 55%. — *n-Octyl*, F. 88—89°; 54%. — *n-Decyl*, F. 89,5—90,5°; 52%. — *n-Dodecyl*, F. 91—92°; 59%. — *n-Tetradecyl*, F. 92—93°; 65%. — *n-Hexadecyl*, F. 94—95,5°; 69%. — *n-Octadecyl*, F. 94—95°; 64%. — 9.10-Dioxyoctadecyl, F. 107—108,5°; 56%. — *Ester von I (F. 95°)*; *n-Propyl*, F. 57,5—58°; 25%. — *n-Butyl*, F. 53—54°; 51%. — *n-Amyl*, F. 58,5—59,5°; 30%. — *n-Hexyl*, F. 64,5 bis 65,6°; 46%. — *n-Octyl*, F. 73—74°; 55%. — *n-Decyl*, F. 72,5—73°; 63%. — *n-Dodecyl*, F. 70—72°; 40%. — *n-Tetradecyl*, F. 71,5—72°; 50%. — *n-Hexadecyl*, F. 73—74°; 55%. — *n-Octadecyl*, F. 76—77°; 63%. — 9.10-Dioxyoctadecyl, F. 96,5 bis 97,5°; 60%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 902—03. 7/6. 1945. Philadelphia, Pa., Eastern Reg. Res. Labor.)

LEHWALD. 810

**P. Desnuelle und M. Naudet**, *Über die Isomerisation der Ölsäure bei der Synthese von Triolein*. Vff. untersuchen die Bldg. von Isoölsäure bei der Herst. von Triolein aus Ölsäure (I), Glycerin u. p-Toluolsulfonsäure (II). I aus Olivenöl, Entfernung der festen Säuren nach HILDITCH (C. 1942. I. 129). Die fl. Fettsäuren wurden über die Li-Salze gereinigt (ARMSTRONG u. HILDITCH, J. Soc. chem. Ind., Chem. and Ind. 44. [1925.] 45 T), die daraus hergestellte Säure mit Methanol verestert u. zweimal destilliert. Die Fraktion (187—188°/6 mm) wurde verseift u. mit Glycerin nach WHEELER (J. biol. Chemistry 132. [1940.] 687) u. zum Vgl. Glycerin u. I bei 180°/10 Std. verestert. Aus den Unters. geht hervor, daß bei der Dest. von I-Methylester bereits eine geringe Isomerisation eintritt. Erhitzen von I auf 135° (5 Std.) in Ggw. von II führt zu starker Isoölsäurebldg., u. das rohe Triolein enthält, bei der Herst. nach WHEELER, etwa 8%. II hat deutlichen Einfl. auf die Isomerisation. Am stärksten ist die Isomerisation beim Erhitzen von I auf 180° (10 Std.). Das Verf. von WHEELER ist günstiger. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 998 bis 1001. Okt./Dez. 1945. Marseille, Fac. des Sci., Lab. Nat. des matières grasses.)

NEU. 810

**Erich Baer und Hermann O.-L. Fischer**, *Synthese einer homologen Reihe von optisch aktiven normalaliphatischen  $\alpha$ -Monoglyceriden (L-Reihe)*. D-(+)-Glycerinacetonid-(2.3) (D-I), dessen Darst. aus D-Mannitdiacetonid-(1.2.5.6) (II) bereits früher beschrieben wurde (vgl. C. 1939. II. 3093), läßt sich ohne Racemisierung zu 3-Acylglycerinacetoniden-(1.2) (III) acetylieren. Durch Säurehydrolyse des Acetonrestes erhält man daraus unter best., exakt einzuhaltenden Bedingungen die entsprechenden L- $\alpha$ -Monoglyceride (L-IV) in opt. reiner Form (zur opt. Klassifizierung vgl. obiges Zitat!). Aus dieser Reihe wurden so die n-aliph. Vertreter mit 2—18 C-Atomen im Acylrest (mit Ausnahme der C<sub>13</sub>- u. C<sub>15</sub>- u. C<sub>17</sub>-Verb.) dargestellt. Analog erhielt man aus L-I die Acetonverb. einiger D-IV. Die opt. Reinheit aller Zwischen- u. Endprodd. wurde wie folgt nachgewiesen: D-I ließ sich in L(-)-Glycerinphosphorsäure, Batyl- u. Chimylalkohol überführen, deren opt. Drehungen mit denen der Naturprodd. völlig übereinstimmte. Die L- bzw. D-III wurden dann als opt. rein angesehen, wenn sie bei der Verseifung des Säurerestes reines D- bzw. L-I lieferten, was stets der Fall war. Daß auch bei der Hydrolyse der Acetonreste (III  $\rightarrow$  IV) keine Racemisierung eintrat, konnte durch erneute Kondensation der L-IV mit Aceton + CuSO<sub>4</sub> (wasserfrei) gezeigt werden, wobei die III mit der ursprünglichen Drehung (Abweichungen von 0,0 bis 5,5%) in Ausbeuten von 80—98% zurück-erhalten wurden. Die opt.-akt. aliph. IV racemisieren sehr leicht u. sollen im Dunkeln, kühl, trocken u. völlig alkalifrei aufbewahrt werden. Ihre  $[\alpha]_D$ -Werte in Pyridin sind gering u. sinken stetig mit wachsender Länge des Alkylrestes, während ihre mol. Drehwerte ( $[M]_D$ ) kaum von der Kettenlänge abhängen. Bei den opt.-akt. III steigen die  $[\alpha]_D$ -Werte von der Athanoyl- bis zur Pentanoylverb. stark an u. sinken



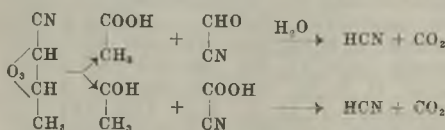
dann bis zur *Octadecanoylverb.* wieder etwas ab. — In einer allg. Betrachtung im Anschluß an diese u. frühere Unterss. kommen Vff. zu der Vermutung, daß wahrscheinlich alle in der Natur vorkommenden asymm. substituierten Glyceride opt. akt. sind u. nur wegen ihres äußerst geringen Drehvermögens als rac. erscheinen.

Versuche: D(+)-u. L(-)-*Glycerinacetamid*-(2.3) (D-I u. L-I), aus D- bzw. L-II (vgl. C. 1946. II. 189) über Glycerinaldehydacetamid, das bei Ggw. von RANEY-Ni hydriert wurde;  $[\alpha]_D \pm 13,6$  bis  $13,8^\circ$  (sinkt langsam beim Stehen); 70—75% (Ausbeute). — Folgende (+)-*1-Acylglycerinacetamide*-(2.3) [(+)-III] wurden durch Zutropfen des entsprechenden frisch dest. Säurechlorids zu einer Lsg. von D-I u. Pyridin in reinem Chlf. bei  $-10^\circ$  u. 2tägigem Stehenlassen bei Raumtemp. erhalten ( $[\alpha]_D$ -Werte in Substanz gemessen): *Äthanoyl*-,  $C_8H_{14}O_4$ , Kp.<sub>6</sub>  $77^\circ$ ;  $n_D^{23}$  1,4258,  $D_4^{25}$  1,070,  $[\alpha]_D$  1,95°; 85,6%. — *Propanoyl*-,  $C_9H_{16}O_4$ , Kp.<sub>6</sub> 88—89°;  $n_D^{23}$  1,4270,  $D_4^{25}$  1,046,  $[\alpha]_D$  4,66°; 93,6%. — *Butanoyl*-,  $C_{10}H_{18}O_4$ , Kp.<sub>6</sub> 101—102°;  $n_D^{25}$  1,4279,  $D_4^{25}$  1,024,  $[\alpha]_D$  5,13°; 81,2%. — *n-Pentanoyl*-,  $C_{11}H_{20}O_4$ , Kp.<sub>6</sub> 108—110°;  $n_D^{25}$  1,4297,  $D_4^{25}$  1,005,  $[\alpha]_D$  5,65°; 73,2%. — *Isopentanoyl*-,  $C_{11}H_{20}O_4$ , Kp.<sub>6</sub> 101 bis 103°;  $n_D^{25}$  1,4270,  $D_4^{27}$  1,000,  $[\alpha]_D$  5,74°; 86,4%. — *Hexanoyl*-,  $C_{12}H_{22}O_4$ , Kp.<sub>7</sub> 125—126°;  $n_D^{24}$  1,4340,  $D_4^{25}$  0,994,  $[\alpha]_D$  5,50°; 82,2%. — *Heptanoyl*-,  $C_{13}H_{24}O_4$ , Kp.<sub>9</sub> 139—140°;  $n_D^{23}$  1,4360,  $D_4^{25}$  0,973,  $[\alpha]_D$  5,22°; 60,0%. — *Octanoyl*-,  $C_{14}H_{26}O_4$ , Kp.<sub>7</sub> 148—149°;  $n_D^{22}$  1,4376,  $D_4^{25}$  0,973,  $[\alpha]_D$  5,08°; 73,7%. — *Nonanoyl*-,  $C_{15}H_{28}O_4$ , Kp.<sub>6</sub> 156—157°;  $n_D^{24}$  1,4390,  $D_4^{28}$  0,965,  $[\alpha]_D$  5,22°; 71%. — *Decanoyl*-,  $C_{16}H_{30}O_4$ , Kp.<sub>6</sub> 163—164°;  $n_D^{24}$  1,4402,  $D_4^{32}$  0,960,  $[\alpha]_D$  5,03°; 81,1%. — *Hendecanoyl*-,  $C_{17}H_{32}O_4$ , Kp.<sub>0,02</sub> 118—120°;  $n_D^{25}$  1,4415,  $D_4^{21}$  0,952,  $[\alpha]_D$  5,14°; 57,0%. — Analog wurden folgende (-)-III aus L-I dargestellt: *Äthanoyl*-,  $C_8H_{14}O_4$ , Kp.<sub>7</sub> 79—80°;  $n_D^{23}$  1,4252,  $D_4^{25}$  1,070,  $[\alpha]_D$  -2,0°; 87,0%. — *Propanoyl*-,  $C_9H_{16}O_4$ , Kp.<sub>7</sub> 88—89°;  $n_D^{24}$  1,4269,  $D_4^{24}$  1,044,  $[\alpha]_D$  -4,6°; 80%. — *Butanoyl*-,  $C_{10}H_{18}O_4$ , Kp.<sub>7</sub> 98—99°;  $n_D^{25}$  1,4276,  $D_4^{24}$  1,025,  $[\alpha]_D$  -4,95°; 81,0%. — *Hexanoyl*-,  $C_{12}H_{22}O_4$ , Kp.<sub>7</sub> 119—121°;  $n_D^{22}$  1,4340,  $D_4^{19}$  0,993,  $[\alpha]_D$  -5,60°; 75%. — Folgende (+)-III wurden aus D-I analog, aber ohne Lösungsm. (Temp. erst  $0^\circ$ , dann 2 Tage Raumtemp.) erhalten: *Dodecanoyl*-,  $C_{18}H_{34}O_4$ , Kp.<sub>0,02</sub> 130—131°;  $n_D^{28}$  1,4407,  $D_4^{28}$  0,943,  $[\alpha]_D$  +5,06°; 69%. — *Tetradecanoyl*-,  $C_{20}H_{38}O_4$ , F. 23—24°, Kp.<sub>0,02</sub> 166—168°;  $n_D^{27}$  1,4448,  $D_4^{24}$  0,935,  $[\alpha]_D^{25}$  +4,79°; 72,0%. — *Hexadecanoyl*-,  $C_{22}H_{42}O_4$ , F. 33,0—34,5°;  $n_D^{25}$  1,4430,  $D_4^{24}$  0,918,  $[\alpha]_D^{50}$  +4,95°; 89,0%. — *Octadecanoyl*-,  $C_{24}H_{46}O_4$ , F. 41—42°;  $n_D^{25}$  1,4355,  $D_4^{50}$  0,911,  $[\alpha]_D^{50-55}$  +4,94°; 87,0%. — *Nachst. L-3-Acylglycerine (L- $\alpha$ -Monoglyceride, L-IV)* wurden aus den entspr. (+)-III durch starkes Rühren mit 10%ig.  $CH_3COOH$  bei  $60^\circ$  bis zum Verschwinden der Emulsion dargestellt (in [] Menge der verd.  $CH_3COOH$  pro 0,1 Mol III u. Rk.-Zeit;  $[\alpha]_D$ -Werte in absol. Pyridin, sofern keine anderen Angaben; genaue Aufarbeitung vgl. Orig.): *Äthanoyl*-,  $C_8H_{16}O_4$ , [45 cm<sup>3</sup>; 2 Std.];  $n_D^{22}$  1,4500,  $[\alpha]_D$  -10,50 (c = 5,0) bzw. -10,45° (c = 11,0 u. c = 16,5); 94%. — *Propanoyl*-,  $C_9H_{18}O_4$ , [80 cm<sup>3</sup>; 2 Std.];  $n_D^{24}$  1,4515;  $[\alpha]_D$  -9,0 (c = 10,0) bzw. -15,9 (c = 10; absol. A.) bzw. -12,2 (c = 10,6; W.) bzw. -1,2° (c = 10,3; Bzl.); 95,0%. — *Butanoyl*-,  $C_9H_{18}O_4$ , [100 cm<sup>3</sup>; 2 Std.];  $n_D^{24}$  1,4500;  $[\alpha]_D$  -8,3° (c = 10,0); 70,0 (roh) bzw. 43,0% (rein). — *n-Pentanoyl*-,  $C_8H_{16}O_4$ , [220 cm<sup>3</sup>; 2 Std.];  $n_D^{25}$  1,4498;  $[\alpha]_D$  -7,8° (c = 10,1); 77,5 (roh) bzw. 61,5% (rein). — *Isopentanoyl*-,  $C_8H_{16}O_4$ , [220 cm<sup>3</sup>; 2 Std.];  $n_D^{25}$  1,4470,  $[\alpha]_D$  -7,3° (c = 10,0); 75,7 (roh) bzw. 62,3% (rein). — *Hexanoyl*-,  $C_9H_{18}O_4$ , F. 7—9° (Ae.), [750 cm<sup>3</sup>; 2 Std.];  $n_D^{25}$  1,4513,  $[\alpha]_D$  -7,7° (c = 9,0); 83,0 (roh) bzw. 47,5% (rein). — *Heptanoyl*-,  $C_{10}H_{20}O_4$ , F. 14—15° (Ae.) [1500 cm<sup>3</sup>; 4 Std.];  $n_D^{24}$  1,4525;  $[\alpha]_D$  -7,3° (c = 9,5); 75,0 (roh) bzw. 49,0% (rein). — *Octanoyl*-,  $C_{11}H_{22}O_4$ , F. 28—30° (Ae.), [2500 cm<sup>3</sup>; 4 Std.];  $n_D^{22}$  1,4548,  $[\alpha]_D$  -6,6° (c = 10,2); 73,0 (roh) bzw. 57,0% (rein). — Die folgenden L-IV wurden durch starkes Rühren einer stark gekühlten äther. Lsg. des jeweiligen (+)-III mit eiskalter konz. HCl, Verdünnen mit W. u. Ausäthern u. Ausfrieren (bei den niederen Gliedern) bzw. Absaugen der IV (bei den Gliedern ab *Dodecanoyl*) gewonnen (in [] Ae.-, HCl- u. Wassermenge, pro 0,1 Mol III, Temp. u. Rk.-Zeit;  $[\alpha]_D$ -Werte in absol. Pyridin): *Nonanoyl*-,  $C_{12}H_{24}O_4$ , F. 34—35° (Ae.), [je 135 cm<sup>3</sup> Ae. + konz. HCl (-40°, 10 Min.), dazu 550 cm<sup>3</sup> W. (-10°, 30 Min.)];  $n_D^{24}$  1,4548 (unterkühlt),  $[\alpha]_D$  -6,27° (c = 9,9); 47,0% (rein). — *Decanoyl*-,  $C_{13}H_{26}O_4$ , F. 44° (Ae.) [je 280 cm<sup>3</sup> Ae. + konz. HCl (-10°, 10 Min.), dazu 60 cm<sup>3</sup> W. (-10°, 30 Min.)];  $n_D^{20}$  1,5000 (unterkühlt),  $[\alpha]_D$  -5,55° (c = 10,0), 82,5% (rein). — *Hendecanoyl*-,  $C_{14}H_{28}O_4$ , F. 49—50° (Ae.), [375 cm<sup>3</sup> Ae. + 225 cm<sup>3</sup> konz. HCl (-30° 10 Min.), dazu 750 cm<sup>3</sup> W. (-10°, 30 Min.)];  $[\alpha]_D$  -5,40° (c = 10,0); 80,6% (rein). — *Dodecanoyl*-,  $C_{15}H_{30}O_4$ , F. 54—55° (Ae.), [je 150 cm<sup>3</sup> Ae. u. konz. HCl (-15°, 30 Min.), dazu 1000 cm<sup>3</sup> W. (0°, 30 Min.)];  $[\alpha]_D$  -4,90° (c = 10,0); 57,0% (rein). — *Tetradecanoyl*-,  $C_{17}H_{34}O_4$ , F. 62—64° (Ae. oder PAe.), wie vorst. Verb.;  $[\alpha]_D$  -4,60° (c = 10,0); 85,0% (rein). — *Hexadecanoyl*-,  $C_{19}H_{38}O_4$ , F. 71—72° (Ae. oder PAe.),

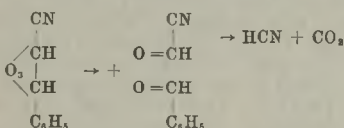
[je 150 cm<sup>3</sup> Ae. u. konz. HCl (0°, 30 Min.), dazu 1000 cm<sup>3</sup> W. (0°, 30 Min.); [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> -4,37° (c = 7,8); 73% (rein). — Octadecanoyl-, C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>, F. 76—77° (Ae. oder PAe.) wie vorst. Verb.; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> -3,58° (c = 12,3); 56,0% (rein). — Die *Reacetonisierungen* zur Prüfung der opt. Reinheit der L-IV wurden durch 3tägiges Schütteln derselben mit absol. Aceton u. wasserfreiem CuSO<sub>4</sub> bei Raumtemp. durchgeführt. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2031—37. 15/11. 1945. Toronto, Univ., Banting Inst., Dep. of Chem.)  
H. PRACEJUS. 810

**Yves Doucet und Marius Fauve**, *Über die Kryoskopie bei der Isansäure*. Vff. best. kryoskop. nach der Gleichgewichtsmeth. das Mol.-Gew. der *Isansäure*, CH<sub>2</sub> = CH—(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>—C ≡ C—C ≡ C—(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>—COOH. In Bzl. wurde das doppelte, in Eisessig das einfache des berechneten Wertes gefunden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 215. 533—34. Dez. 1942.)  
J. ROTHE. 810

**A. van Dormael**, *Einwirkung von Ozon auf Äthylennitrile*. Vf. untersucht die Ozonolyse einiger  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Äthylennitrile u. ermittelt den Geschwindigkeitsverlauf der Ozonisation. Die Nitrile, die die CN—CH-Gruppe enthalten, können Ozonide bilden, die bei der Spaltung CH—C<sup>O</sup><sub>H</sub> u. Cyanameisensäure bilden. Der Nitril-



aldehyd konnte jedoch nicht isoliert werden. Vf. nimmt an, daß er wegen seiner großen Empfindlichkeit gegenüber W. sofort Hydrolyse erleidet, auch die Säure ist als solche unbekannt. *Croton*- u. *Isocrotonnitril* bilden ein in CHCl<sub>3</sub> lösl. Ozonid, das nach Abdest. des Lösungsm. in fl., etwas viscoser Form erhalten wird. Aus den Vers.-Ergebnissen schließt Vf. auf nachst. Verlauf der Ozonolyse:  $\gamma$ -Chlorcrotonnitril, Kp.<sub>11</sub> 72,3°, bildet ebenfalls ein in CHCl<sub>3</sub> lösl. Ozonid. Das Ozonid des  $\gamma$ -Oxycrotonnitrils, Kp.<sub>20</sub> 120,4°, ist in CHCl<sub>3</sub> unlösl., in CH<sub>3</sub>COOH dagegen löslich. *trans*-Cinnamylnitril, F. 23°, gibt bei der Ozonisierung in essigsaurer Lsg. ein darin lösl. Ozonid, das sich bei Einw. von Zn, CH<sub>3</sub>COOH u. Ae. leicht zersetzt. Unter den Zers.-Prodd. findet sich zu 50% Benzaldehyd. In Abwesenheit von Ae. verläuft die Rk. sehr stürmisch. Bei der Ozonisation in Chlf. bildet sich ein Ozonid, das nach Entfernen des Lösungsm. sirupös anfällt. Die Ozonolyse verläuft hier nach:



*Äthylennitrile*. Die entstehenden Ozonide sind in CH<sub>3</sub>COOH lösl. u. lassen sich durch Zn in Ggw. von Ae. zersetzen. Der Cyanacetaldehyd konnte auch hier nicht nachgewiesen werden. *n*-Valeriannitril. Bei der Ozonisierung in Chlf. bei 0° wird die Hauptmenge des Ozons nicht absorbiert, u. es scheint, als ob gesätt. Nitrile der Ozoneinw. widerstehen. Bei der Ozonisierung von cis-trans-Crotylchlorid findet von Beginn der Rk. an eine CH<sub>2</sub>O-Entw. statt, die nicht nach Einw. der berechneten Menge Ozon aufhört. Zur Erklärung dessen nimmt Vf. eine Isomerisation nach: CH<sub>2</sub>Cl—CH=CH—CH<sub>2</sub>→CH<sub>2</sub>=CH—CHCl—CH<sub>3</sub> an, da die benutzte Substanz bereits älter war. — *Cis*-*trans*- $\alpha$ -Octenylchlorid gibt ein Ozonid, dessen Zers. sich durch Ggw. von KMnO<sub>4</sub> in Richtung der Säurebdg. leiten läßt. — Die Zers. des Ozonides des *trans*- $\alpha$ -Pentenols durch Zn u. CH<sub>3</sub>COOH führt zum Glykolaldehyd, bei der Einw. von W. bildet sich vorzugsweise Chlf., bes. leicht bei 60—70°. Es werden eine Reihe von Ozonisierungskurven aufgestellt u. eingehend diskutiert. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 28. 501—18. 1942. Bull. Soc. chim. Belgique 52. 100—13. Juli 1943. Louvain, Univ., Labor. de Chim. gén.)  
SCHIPKE. 810

**Elemér Vinkler und Emil Börcsök**, *Über das Äpfelsäurechloralid*. Nach SHAH u. ALIMCHANDANI (C. 1934. II. 3128) wird aus Äpfelsäure u. Chloralhydrat mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *dl*-Äpfelsäurechloralid dargestellt u. mit PCl<sub>5</sub> in *dl*-Äpfelsäurechloralidchlorid (I) verwandelt. Durch Einw. von Phenol, m-Kresol, Guajacol u. Thymol auf I entsteht in absol. Pyridin *dl*-Äpfelsäurechloralidphenyl-, -*m*-kresyl-, -*guajacyl*- u. -*thymylester*, mit Resorcin der *Bis*-[*dl*-äpfelsäurechloralid]-*resorcyloxyester*. Aus I u. Na-Thiophenolat wird unter wasserfreien Bedingungen der leicht verseifbare *dl*-Äpfelsäurechloralidthiophenylester gebildet, mit NH<sub>3</sub> u. Diäthylamin das *Amid* u. *Diäthylamid* von I, mit Anilin oder  $\beta$ -Naphthylamin entsteht jedoch *N*-Phenyl-*dl*-malimid (*dl*-Malanil) bzw. *dl*-Malnaphthyl, die durch ihre *Acetate* charakterisiert wurden. FRIEDEL-CRAFTS-Rk. von I mit Bzl. gibt  $\beta$ -Benzoyl- $\alpha$ -*dl*-milchsäurechloralid.



Versuche: *dl-Äpfelsäurechloralidchlorid* (I), Kp.<sub>22</sub> 124°, durch 1/4 std. Erwärmen von *dl-Äpfelsäurechloralid* u. PCl<sub>5</sub> auf 70—80° u. Dest.; erstarrt beim Stehen; 80% (Ausbeute). — *dl-Äpfelsäurechloralidmethylester*, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 72—73°, aus I + absol. CH<sub>3</sub>OH in 5 Min. u. Gießen auf Eis; Prismen aus CH<sub>3</sub>OH; 100%. — *Äthylester*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 76—77°, aus I + absol. A.; Nadeln aus Ligroin. — *Phenylester*, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 126°, aus I + Phenol in absol. A. u. Pyridin (12std. Stehen) u. Verdünnen mit W.; aus A. Prismen. — *m-Kresylester*, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 103° (A.), aus I + m-Kresol. — *Guajacyl ester*, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 76—77° (A.), aus I + Guajacol. — *Thymylester*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 107—108° (A.), aus I + Thymol in Ae. u. Pyridin. — *Bis-[dl-äpfelsäurechloralid]-resorcyloxyester*, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>6</sub>, F. 124—125° (A.), aus I + Resorcin in Ae./Pyridin. — *dl-Äpfelsäurechloralidthiophenylester*, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>S, F. 133—136° (A.), aus I u. Na-Thiophenolat in Bzl. unter Eiskühlung u. kurzem Erwärmen. — *dl-Äpfelsäurechloralidamid*, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>NCl<sub>3</sub>, F. 164°, aus I + äther. konz. NH<sub>3</sub>-Lsg., Verdünnen des Filtrats mit W. u. Ausäthern; aus A. Blättchen. — *dl-Äpfelsäurechloraliddiäthylamid*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>NCl<sub>3</sub>, F. 92—93° (Ae.), aus I + Diäthylamin in Äther. — *N-Phenyl-dl-malimid (dl-Malanil)*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, F. 184°, aus I + Anilin in absol. Ae. unter Eiskühlung; aus A. Nadeln. — *dl-Acetylmalanil*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, F. 143—144°, aus A. Nadeln. — *dl-Mal-N-[β-naphthyl]* (*N-[β-Naphthyl]-dl-malimid*), C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, F. 197—198°, aus I + β-Naphthylamin in absol. Ae. unter Eiskühlung; aus A. Nadeln. — *Acetyl deriv.*, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, F. 164°, aus A. Nadeln. — *β-Benzoyl-α-dl-milchsäurechloralid*, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 149° (A.), aus I u. Bzl. mit AlCl<sub>3</sub> unter Eiskühlung u. Aufnehmen in CHCl<sub>3</sub>, (Acta Univ. Szegediensis Nicolao Horthy nominat., Sect. Sci. natur., Acta chem. physica 1. 70—80. 1942. Szeged, Univ., organ. u. pharmazeut.-chem. Inst.) LEHWALD. 850

Marius Badoche, Die Einwirkung von Ammoniak auf die Diester der Weinsäure. *Tartramide* C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N. Bei der 8tägigen Einw. von NH<sub>3</sub>-gesätt. A. auf eine 25%ig. Lsg. von *d*-Weinsäurediäthylester entsteht ein in wss. Lsg. stark alkal. reagierendes Rk.-Gemisch, dessen anfängliche Rotation von [α]<sub>D</sub> 140° (c = 3,6; W.) in 1100 Min. auf 97° sinkt. Gleichzeitig findet Neutralisierung statt. Bei der anschließenden fraktionierten Kristallisation aus wss. A. werden 64% *d*-Weinsäurediamid (*d*-I) u. 34% NH<sub>4</sub>-*Tartramat* [II; F. 206°; [α]<sub>D</sub> 63° (c = 3,7; W.)] erhalten. II gibt bei der Hydrolyse *d*-*Tartraminsäure*, F. 206°; [α]<sub>D</sub> 63° (c = 3,7; W.). Demnach besteht das anfängliche Rk.-Gemisch aus 64% *d*-I u. 34% des NH<sub>4</sub>-Salzes (III) von *d*-*Tartrimid* (*d*-IV), das in wss. Lsg. unter Dissoziation u. Hydrolyse in das neutrale II verwandelt wird. IV kann aus der ursprünglichen Rk.-Lsg. durch Neutralisation mit Essigsäure oder durch Stehen im Vakuum über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Kristallisation erhalten werden. Isoweinsäurediäthylester gibt mit NH<sub>3</sub> in 90%ig. Ausbeute *Isotartramid*, F. 192°, das kein Isotartrimid enthält. — *d*-IV, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N, F. 218° (sd. Aceton); [α]<sub>D</sub> 198° (c = 0,6; W.), 226° (c = 0,26; A.), 247° (c = 1,1; nNH<sub>4</sub>OH), 254° (c = 1,0; nNaOH), 201° (c = 1,0; n HCl); hydrolysiert in W. oder Säure in 3 Tagen zu 3,5%, bei 100° in 3 Std. zu 33%; hydrolysiert leicht in 1%ig. Alkali. *Ag-Salz*, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln. *Hg-Salz*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>Hg · 2H<sub>2</sub>O, Blättchen. — *dl*-IV, F. 206°, entsteht analog *d*-IV; 32% (Ausbeute). *Ag-Salz*, Nadeln. Daneben 61% *dl*-I, F. 240°. (C. R. hebdomadaire Acad. Sci. 216. 62—64. Jan./Juni 1943.) LEHWALD. 850

Daniel Swern, E. F. Jordan jr. und H. B. Knight, Ester der 9.10-Dioxy-stearinsäuren mit ungesättigten Alkoholen. Herstellung von Elaidinalkohol. Vff. stellten Ester der in früheren Mitt. (vgl. C. 1946. II. 2100 u. C. 1947. 331) beschriebenen isomeren 9.10-Dioxy-stearinsäuren mit ungesätt. Alkoholen her.

Versuche: *Elaidinalkohol* F. 36—37°. Weitgehend gereinigter Oleylalkohol wird isomerisiert durch 2std. Erwärmen auf 220—225° in Ggw. von 0,3% Se; glitzernde Plättchen aus Aceton. — *Ester der 9.10-Dioxy-stearinsäure* (F. 95°): *Allylester*, F. 59,8—60,7°, JZ. 71,2; VZ. 157,4; 30% (Ausbeute). — *Methallylester*, F. 60,5—61,0°, JZ. 68,4; VZ. 151,4; 58%. — *β-Chlorallylester*, F. 67,3—67,7°, 52%. — *Furfurylester*, F. 69—70,2°, VZ. 141,5, 36%. — *Oleylester*, F. 52,0—52,4°, JZ. 44,8; VZ. 98,9; 50%. — *Elaidylester*, F. 70,2—70,7°, JZ. 44,8; VZ. 98,9; 53%. — *Cinnamylester*, F. 74,4—74,9°, VZ. 129,7. — *Ester der 9.10-Dioxy-stearinsäure* (F. 130°): *Allylester*, F. 98,8—99,1°; 46%. — *Methallylester*, F. 92,8—93,3°; 53%. — *β-Chlorallylester*, F. 98,2—98,4°; 59%. — *Furfurylester*, F. 99,0—99,3°; 51%. — *Oleylester*, F. 79,9—80,2°; 67%. — *Elaidylester*, F. 84,7—85,2°; 70%. — *Cinnamylester*, F. 101,1—101,4°; 34%. — Die Herst. aller angeführten Ester erfolgt meist direkt aus den Komponenten bzw. durch Umestern aus den Alkylestern. Einige der beschriebenen Ester eignen sich als Weichmacher für Äthylcellulose u. Acetyl-

cellulose. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1673—74. Aug. 1946. Philadelphia, Eastern Regional Res. Labor.)

TIMMLER. 850

**J. P. Kass und S. B. Radlove**, *Die Diastereoisomerie der 9.10.12-Trioxystearinsäure und die geometrische Konfiguration der Ricinol- und Ricinelaidinsäure*. Durch Oxydation von Ricinol- (I) u. Ricinelaidinsäure (II) mit  $\text{KMnO}_4$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurden erstmalig alle 4 theoret. möglichen Isomeren der 9.10.12-Trioxystearinsäure erhalten und daraus für I cis- u. für II trans-Konfigurationen abgeleitet.

Versuche: Ricinolsäure (I), F. 5°, durch Extraktion von Ricinusöl mit Pae., Verseifung mit KOH u. Reinigung über das Ba-Salz. — Ricinelaidinsäure (II), F. 51—52°, aus vorst. Verb. durch Behandeln mit 50%ig.  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{NaNO}_2$ , neben geringen Mengen Dioxystearinsäure, F. 136—138°. —  $\alpha$ -Trioxystearinsäure, F. 112°, durch Oxydation von I mit alkal.  $\text{KMnO}_4$  (A) oder durch Oxydation von II mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Essigsäure (B), aus der in Chlf. lösl. Fraktion,  $[\alpha]_D^{25} -2,9^\circ$  (c = 5; A.); —6,6° (c = 4; Essigsäure). —  $\beta$ -Trioxystearinsäure, F. 138°, aus I nach Meth. A oder II nach Meth. B aus der in Chlf. unlösl. Fraktion,  $[\alpha]_D^{25} -3,9^\circ$  (c = 2; A.); —11,6° (c = 2; Essigsäure). —  $\gamma$ -Trioxystearinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_3$ , F. 87°, aus II nach Meth. A bzw. aus I oder direkt aus Ricinusöl nach Meth. B, jeweils aus der Chlf.-Mutterlauge der  $\delta$ -Verb., Kristallpulver aus Chlf., wss. A. u. schließlich Ae.;  $[\alpha]_D^{25} +19,1^\circ$  (c = 4; A.); +21,8° (c = 2; Essigsäure). —  $\delta$ -Trioxystearinsäure, F. 110°, aus II nach Meth. A bzw. aus I oder direkt aus Ricinusöl nach Meth. B, große glänzende Platten, die sich von dem  $\alpha$ -Isomeren deutlich unterscheiden (Misch.-F. 97—104°),  $[\alpha]_D^{25} -26,6^\circ$  (c = 2; A.); —38,7° (c = 4; Essigsäure). (J. Amer. chem. Soc. 64. 2253—57. Okt. 1942. Peoria, Ill., Northern Regional Res. Labor., Oil and Protein Div.)

GERHARD MÜLLER. 850

**C. E. Rehberg, Marion B. Dixon und C. H. Fisher**,  $\beta$ -Alkoxypropionate. *Addition von Alkoholen an die Doppelbindung von Alkylacrylaten*. Die zur Darst. von  $\beta$ -Alkoxypropionaten dienende Addition von Alkoholen an Acrylsäureester in Ggw. von Na-Alkoholaten, die für Methyl- u. Äthylalkohol bereits von KOELSCH (C. 1945. I. 389.) näher beschrieben worden ist, wurde auf weitere prim., sek., verzweigt-kettige u. ungesätt. Alkohole ausgedehnt. Die Rk. läßt sich so lenken, daß gleichzeitig eine Umesterung stattfindet. Durch Umesterung von  $\beta$ -Methoxypropionsäuremethylester (I) wurden einige  $\beta$ -Methoxypropionsäureester hergestellt. Für die Reihen  $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$  u.  $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$  wurden die Brechungsindizes u. Dichten best. u. zur Errechnung der Quotienten  $M/n$  u.  $M/d$  einfache Formeln angegeben.

Versuche: Die Addition der Alkohole erfolgte entweder durch Stehenlassen mit Acrylsäureester u. Na-Alkoholat über Nacht bei Zimmertemp. oder durch  $\frac{1}{2}$ - bis 2std. Erhitzen unter Rückfluß. Gleichzeitige Addition u. Umesterung wurde durch 6- bis 12std. Erhitzen unter Rückfluß erreicht. Durch 5- bis 10std. Erhitzen mit der dreifachen Menge des betreffenden A. u. 1—2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder Toluolsulfonsäure konnte I umgeestert werden.  $\beta$ -Methoxypropionsäureäthylester (I),  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ , Kp.<sub>23</sub> 55°,  $D_4^{20}$  1,0088,  $n_D^{20}$  1,4022; aus 0,8 Mol Methanol (II) u. 0,8 Mol Acrylsäuremethylester (III) bei 27° in 16 Std.; 91% (Ausbeute); aus 1,5 Mol II u. 3,0 Mol III bei Rückflußtemp. in  $\frac{1}{2}$  Std.; 87%; aus 5 Mol II u. 6 Mol III bei 0—10° in 16 Std.; 86%. —  $\beta$ -Äthoxypropionsäuremethylester,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ , Kp.<sub>20</sub> 60°,  $D_4^{20}$  0,9751;  $n_D^{20}$  1,4050; aus 1,1 Mol Äthanol (IV) u. 1,0 Mol III bei 27° in 16 Std.; 91%. —  $\beta$ -n-Butoxypropionsäuremethylester,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ , Kp.<sub>23</sub> 97°,  $D_4^{20}$  0,9423;  $n_D^{20}$  1,4152; aus 2,0 Mol n-Butanol (V) u. 1,0 Mol III bei Rückflußtemp. in 8 Std.; 49%; aus 1,0 Mol V u. 1,1 Mol III bei 27° in 4 Std.; 48%. —  $\beta$ -sek.-Butoxypropionsäuremethylester,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ , Kp.<sub>15</sub> 73°, aus 1,0 Mol sek. Butanol u. 3,0 Mol III bei Rückflußtemp. in 1 Std.;  $D_4^{20}$  0,9384,  $n_D^{20}$  1,4112; 27%. —  $\beta$ -Methoxypropionsäureäthylester,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ , Kp.<sub>20</sub> 60°, aus 1,1 Mol II u. 1,0 Mol Acrylsäureäthylester (VI) bei 27° in 16 Std.;  $D_4^{20}$  0,9754;  $n_D^{20}$  1,4049; 27%. —  $\beta$ -Äthoxypropionsäureäthylester,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$ , Kp.<sub>17</sub> 67°,  $D_4^{20}$  0,9490;  $n_D^{20}$  1,4070; aus 1,1 Mol IV u. 1,0 Mol VI bei 27° in 16 Std.; 84%; aus 3 Mol IV u. 1 Mol III bei Rückflußtemp. in 14 Std.; 53%. —  $\beta$ -Methoxypropionsäurepropylester,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$ , Kp.<sub>100</sub> 114°, aus 1,0 Mol II u. 1,0 Mol Acrylsäurepropylester (VII) bei 27° in  $2\frac{1}{2}$  Std.;  $D_4^{20}$  0,9564,  $n_D^{20}$  1,4098; 41%. —  $\beta$ -Propoxypropionsäurepropylester,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$ , Kp.<sub>2</sub> 53°,  $D_4^{20}$  0,9255,  $n_D^{20}$  1,4148; aus 1,0 Mol Propanol (VIII) u. 0,5 Mol VII bei 27° in 16 Std.; 59%; aus 3 Mol VIII u. 1 Mol III bei Rückflußtemp. in 16 Std.; 35%. —  $\beta$ -n-Butoxypropionsäure-n-butylester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3$ , Kp.<sub>5</sub> 101°,  $D_4^{20}$  0,9103,  $n_D^{20}$  1,4221; aus 2,0 Mol V u. 1,0 Mol Acrylsäure-n-butylester bei 16° in 27 Std.; 70%; aus 4 Mol V u. 1 Mol III bei Rückflußtemp. in 16—17 Std.; 44—54%. —  $\beta$ -sek.-Butoxypropionsäure-sek.-butylester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3$ , Kp.<sub>1</sub> 55°, aus



2,6 Mol sek.-Butanol u. 1,3 Mol Acrylsäure-sek.-butylester bei 27° in 16 Std., D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9031, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4172; 54%. —  $\beta$ -Isoamylxypropionsäureisoamylester, C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>3</sub> 106°, aus 1,0 Mol Isoamylalkohol u. 0,5 Mol Acrylsäureisoamylester bei 27° in 40 Std.; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8971, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4231; 61%. —  $\beta$ -Allyloxypropionsäureallylester (IX), C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>46</sub> 124°, aus 4 Mol Allylalkohol (X) u. 1 Mol III bei Rückflusstemp. in 18 Std., D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9777, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4421; 33%. —  $\beta$ -Allyloxypropionsäuremethylester (XI), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>15</sub> 75°, neben IX aus 3,6 Mol X u. 1 Mol III bei Rückflusstemp. in 16 Std., D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9900, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4268; 22%. —  $\beta$ -[2-Äthylbutoxy]-propionsäure-[2-äthylbutylester], C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>3</sub> 125°, aus 4 Mol 2-Äthylbutanol (XII) u. 1 Mol III bei Rückflusstemp. in 20 Std., D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9020, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4350; 37%. —  $\beta$ -Methoxypropionsäure-n-butylester, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>3</sub> 76° aus I u. V; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9411, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4150; 77%. —  $\beta$ -Methoxypropionsäure-sek.-butylester, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>50</sub> 99°, aus I u. sek. Butanol, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9341, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4104, 91%. —  $\beta$ -Methoxypropionsäure-n-amylester, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>10</sub> 92°, aus I u. n-Amylalkohol, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9335, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4191; 94%. —  $\beta$ -Methoxypropionsäureisoamylester, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>9</sub> 84°, aus I u. Isoamylalkohol, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9295, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4179; 83%. —  $\beta$ -Methoxypropionsäure-[2-äthylbutylester], C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>4</sub> 86°, aus I u. XII, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9269, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4240; 89%. —  $\beta$ -Methoxypropionsäureallylester, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (XIII), Kp.<sub>17</sub> 76° aus I u. X, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9884, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4260; 95%. —  $\beta$ -Methoxypropionsäure-n-decylester, C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>20</sub> 176°, aus I u. n-Decanol, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9042, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4339; 71%. — Die Verbb. IX, XII u. XIII ließen sich unter Verwendung von Benzoylperoxyd bzw. im Luftstrom bei 100° zu einem unlösl. Harz bzw. zu viscosen Fl. polymerisieren. (J. Amer. chem. Soc. 68. 544—46. April 1946. Philadelphia, Pa., Eastern Regional Res. Labor.) S. BRANDT. 850

Karl Pfister, C. A. Robinson und Max Tishler,  $\alpha$ -Methoxycrotonsäure.  $\alpha$ -Methoxycrotonsäure (I), C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>; F. 60—62° (glänzende Spieße), aus Crotonsäure-dibromid,  $\alpha$ -Bromisocrotonsäure oder (längere Rk.-Zeit)  $\alpha$ -Bromcrotonsäure mit methanolischer KOH; 80, 87 bzw. 70% Ausbeute. *p*-Bromphenacylester, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Br, F. 76—77°. —  $\alpha$ -Methoxybuttersäure, aus I durch katalytische Hydrierung (Pd-Kohle). *p*-Bromphenacylester, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>Br, F. 69—70°. —  $\alpha$ -Ketobuttersäure, aus I beim Kochen mit verd. HCl. Phenylhydrazon, F. 149—150°. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2269. Dez. 1945. Rahway, N. J., Merck & Co.) F. J. MEYER. 850

Arthur J. Hill und Edward W. Fager, Einige  $\alpha$ -alkylthioaliphatische Säuren. Zur Unters. auf ihre antisept. Eigg. gegenüber *B. leprae* wurden nach der Gleichung R'SK + RCHBrCOONa  $\rightarrow$  R'SCHRCOONa + KBr einige Säuren des Typs R'SCHRCOOH (I) dargestellt, deren Mol.-Gew. über 300 liegt. Die Reinigung erfolgte über die Ba-Salze. Alle Verbb. sind wachsartig, die höheren neigen zur Gelbbildung.

Versuche: Nachst. I-Derivv. entstanden aus 0,03 Mol KOH + 0,03 Mol Mercaptan in 95%ig. A. durch Kochen unter N<sub>2</sub>, Zufügen von KJ-Kristallen, dann 0,03 Mol der  $\alpha$ -Bromsäure in 50%ig. A. in der Hitze, Abdampfen des A. im Vakuum, Suspendieren in W., Erhitzen, Ansäuern mit HCl in der Hitze u. Kühlen, Filtrieren u. Reinigen der niederen Verbb. durch Rekrystallisation aus Pae., der höheren durch Aufnehmen in sd. CH<sub>3</sub>OH, Abdekantieren, Fälln mit Ba(OH)<sub>2</sub>, Filtrieren u. Zers. mit HCl; Rohausbeute 70—80%: R' = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, F. 46—48°. — R' = C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, F. 38—39°. — C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>SCHRCOOH: R = H, F. 73,5—74°. — R = CH<sub>3</sub>, F. 58—59°. — R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, F. 47,5—49°. — R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, F. 48,5—49,5°. — R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, F. 42—43°. — R = C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, F. 47—49°. — R = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, F. 46—48°. — R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, F. 46—48°. — R = C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, F. 46—48°. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2300—01. Dez. 1943. New Haven, Conn., Yale Univ., Sterling Chem. Labor.) LEHWALD. 850

Robert Levine und Charles R. Hauser, Reaktion von Chlormethyläther mit Acetessigsäureäthylester in Gegenwart von Bortrifluorid. Chlormethyläther (I) reagiert mit Acetessigsäureäthylester (II) in Ggw. von BF<sub>3</sub> unter Bldg. von Methylendiacetessigsäurediäthylester (III). III ergibt mit FeCl<sub>3</sub> einen tief purpurfarbenen Enoltest. Vf. vermutet, daß als Zwischenprod. II zunächst chlormethyliert (CH<sub>3</sub>COH[CH<sub>2</sub>Cl]CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; IV) wird. IV reagiert dann entweder mit noch nicht umgesetztem II zu III oder bildet unter HCl-Abspaltung CH<sub>3</sub>COC(=CH<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (V). V ergibt durch anschließende MICHAEL-Kondensation mit II das Endprod. III. Die Chlormethylierung von II durch I in Ggw. von BF<sub>3</sub> steht im Gegensatz zur Rk. von I mit Na-Acetessigester, die hauptsächlich das O-Methoxymethylderiv. der Enolform von II ergibt (SIMONSEN u. STOREY [1909]).

Versuche: Methylendiacetessigsäurediäthylester (III), Kp.<sub>20</sub> 192—210° (Zers.), 1—1,5 Mol I mit 1,5 Mol II vermischen u. bei 0° mit BF<sub>3</sub> sättigen (vgl. ADAMS,

ABRAMOVITCH u. HAUSER, C. 1945. II. 641.), nach Erwärmung auf Zimmertemp. in wss. Na-Acetat-Lsg. gießen u. mit Ae. extrahieren; 33% (Ausbeute). — *Dihydro-lutidindicarbonsäurediäthylester*, F. 174—176°, aus III mit alkohol. Ammoniak. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2050. 15/11. 1945. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Chem.) KIRSTEN. 870

**B. Abramovitch und Charles R. Hauser, Kondensationen.** 17. Mitt. *Die Acetylierung des Anions gewisser Alkylester mit Phenylestern. Eine neue Methode zur Darstellung von Propionylessigsäureäthylester und einiger verwandter  $\beta$ -Ketoester.* (16. vgl. C. 1942. I. 2982.) Durch Behandlung des Anions des Essigesters mit Propionsäurephenylester (I) entstand *Propionylessigsäureäthylester* (II), der sich jedoch nicht von dem bei der Rk. ebenfalls gebildeten Phenol trennen ließ. Verwendete man jedoch p-Oxydiphenylpropionat als propylierendes Agens, ließ sich der gebildete II leicht von dem gleichzeitig entstehenden hochsd. p-Oxydiphenyl abtrennen. Hingegen ließ sich das Anion des n-Amylacetats mit I propylieren, der entstandene *Propionylessigsäure-n-amyloester* ließ sich infolge seines hinreichend hohen Kp. durch Dest. von Phenol trennen. Desgleichen wurde das Anion des iso-Valeriansäureäthylesters zu  $\alpha$ -*Isopropylpropionylessigsäureäthylester* (III) propyliert, wobei sich zwar das Nebenprod. Phenol durch Dest. leicht abtrennen ließ, nicht aber der Überschuß an I. Dies gelang durch Behandlung der Mischung mit Alkali bei Raumtemp., wobei I verseift, III jedoch nicht merklich angegriffen wurde. Vers. zur Darst. von Propionylessigsäureisobutylester aus Acetbutylcyanacetat u. Äthylmagnesiumbromid u. von II aus Methyläthylketon-Na-enolat u. Äthylcarbonat gelangen nicht.

Versuche: *p-Oxydiphenylpropionat* (IV), C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, F. 92—92,5°, durch 30 Sek. Schütteln von p-Oxybiphenyl mit Propionsäureanhydrid in wss.-natronalkal. Lsg. bei 5°, Kristalle aus Methanol, 73% (Ausbeute). — *Propionylessigsäureäthylester* (II), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>17</sub> 91—92°, durch Zufügen einer Lsg. von Essigester in Ae. zu einer Ae.-Lsg. von Triphenylmethyl-Na (V), anschließender Umsetzung mit einer Ae.-Lsg. von IV in der Kälte in Ggw. von N<sub>2</sub> in 1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Std. u. Fraktionierung im Vakuum, 44%. II wurde zur Charakterisierung übergeführt in *1-Phenyl-3-äthylpyrazolon-(5)* (VI), F. 100° u. *1-Carbamyl-3-äthylpyrazolon-(5)*, F. 197°. Vers. zur Darst. von II aus Essigester u. Propionylechlorid über Dipropionylessigester u. anschließender Ammonolyse ergaben nur 16% Ausbeute. — *Propionylessigsäure-n-amyloester* (VII), C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>10</sub> 113—115°, aus n-Amylacetat u. V in Ggw. von N<sub>2</sub>, anschließender Umsetzung mit I im mol. Verhältnis in 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Std. in der Kälte u. Fraktionierung im Vakuum, 30%. Wurde ebenfalls in VI übergeführt. Umsetzung der gleichen Mengen bei 28° in 7 Std. ergab nur geringe Ausbeuten an VII, verunreinigt mit Acetessigsäureamyloester. —  $\alpha$ -*Isopropylpropionylessigsäureäthylester*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>21</sub> 107—109°, ebenso aus V, Isovaleriansäureäthylester u. I in 20 Std. bei Zimmertemp., 58% (verunreinigt mit I). Daraus durch Hydrolyse *Äthylisobutylketon*, Kp. 133—135°, 50%, *Semicarbazol*, F. 128—129°. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2271—74. Okt. 1942. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Chem.)

GERHARD MÜLLER. 870

**J. H. Simons, D. F. Herman und W. H. Pearlson, Carbonylchlorfluorid.** Vff. gewannen COClF aus H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> u. COCl<sub>2</sub>.

Versuche: *Carbonylchlorfluorid*, COClF, F. —138°, Kp.<sub>760</sub> —42°. In einer starkwandigen Kupferbombe wurden H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> u. COCl<sub>2</sub> bei einem Druck von 280 lbs./sq. in. auf Temperaturen von 80° oder höher erhitzt. Geruch phosgenähnlich, greift Glas nicht an, Dampfdruck ( $\pm$  5%) log P<sub>mm</sub> = 7,93—(1165/T); Ausbeute 50%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1672—73. Aug. 1946. Pennsylvania State Coll., School of Chemistry and Physics.)

TIMMLER. 880

**Vernon K. Kriebel und Robert Smellie jr., Die Aufbewahrung von Blausäure.** Fl. HCN kann jahrelang bei n. Temp. u. Druck durch Vermischen mit dem gleichen Vol. Eisessig aufbewahrt werden. Bei Gebrauch wird die HCN aus dem Gemisch durch Dest. gewonnen. Verluste oder Druck treten bei der Aufbewahrung nicht ein. (J. Amer. chem. Soc. 67. 690. 5/4. 1945. Hartford, Conn., Trinity Coll., Dep. of Chem.)

LEHWALD. 890

**Robert R. McNary und Louis Magid, Darstellung von 2.4.6-Trichlorphenylisocyanat.** 2.4.6-Trichlorphenylisocyanat (I) entsteht durch Einw. von COCl<sub>2</sub> auf 2.4.6-Trichloranilin (II). Es reagiert mit Methanol bzw. Äthanol zu den entsprechenden 2.4.6-Trichlorphenylcarbamaten. Hydrolyse führt zu II bzw. 2.4.6-2'.4'.6'-Hexachlorcarbanilid. Die Eigg. von I u. u. den aus I hergestellten Verb. werden beschrieben.



Versuche: 2.4.6-Trichlorphenylisocyanat (I), F. 66—67° (unkorr.), aus COCl<sub>2</sub> u. II in trockenem Bzl. bei Raumtemp.; Nadeln aus CCl<sub>4</sub>; sublimiert beim Erhitzen. — 2.4.6.2'.4'.6'-Hexachlorcarbanilid, F. 320—325° (unkorr.), durch Hydrolyse von I mit W. bzw. wss. alkal. Lsg., evtl. schon durch Luftfeuchtigkeit. — 2.4.6-Trichlorphenyläthylcarbamate, F. 118° (unkorr.), durch Lösen von I in einem Überschuß A.; durch kochende starke Säuren oder alkal. Lsgg. nicht hydrolysierbar. — 2.4.6-Trichlorphenylmethylcarbamate, F. 132° (unkorr.), aus I u. CH<sub>3</sub>OH. (J. Amer. chem. Soc. 68. 673—74. April 1946. Midland, Mich., Army Ind. Hyg. Labor.)

KORBANKA. 890

Monica Lindsay und F. G. Soper, *Methylenchloramin*. Das von CROSS u. Mitarbeitern (J. chem. Soc. [London] 97. [1910.] 2404) aus Monochloramin u. HCHO dargestellte *Methylenchloramin* [(CH<sub>2</sub>NCl)<sub>2</sub>] besitzt nicht ein Mol.-Gew. von ca. 132, wie jene Autoren angeben, sondern ca. 190, in Übereinstimmung mit der Formel (CH<sub>2</sub>NCl)<sub>3</sub> (I) u. ist, wie kristallograph. Messungen zeigen, ident. mit der von DELÉPINE (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 128. [189.] 9108) aus Hexamethylentetramin u. HOCl dargestellten Verbindung. Die durch Kryoskop. Messungen verfolgte Bldg. von I aus NH<sub>2</sub>Cl + HCHO zeigte, das die Initial-Rk. in 5 Min. beendet ist, die anschließende Polymerisation jedoch eine Std. benötigt. Äquivalente Mengen NH<sub>2</sub>Cl u. Acetaldehyd reagierten unter Bldg. von CH<sub>3</sub>CH=NCl. Auch hier zeigte die F.-Erniedrigung zunächst eine geringe Polymerisation, später tritt aber wieder Zers. ein.

Versuche: NH<sub>2</sub>Cl wurde durch etwas NH<sub>3</sub> stabilisiert, was zu geringer Verfälschung der mol. F.-Erniedrigung führte. — Methylenchloramin wurde nach CROSS (l. c.) u. nach DELÉPINE (l. c.) dargestellt u. fiel aus Chlf. in federartigen Nadeln von 95—99,5% Reinheit (Titration) an. Mol.-Gew.-Best. in „Analar“-Bzl. u. Nitrobenzol ergaben einen Mittelwert von 191. *Kryoskop. Messungen*: Die theoret. F.-Erniedrigungen betragen pro Mol Ausgangsverb. je —1,87°, zus. also —3,74°. Da bei der Rk. 1 Mol verschwindet, vermindert sich die F.-Erniedrigung auf —1,87° u. geht bei der anschließenden Polymerisation gegen 0°. Die wirklichen Werte sind etwas verfälscht (s. Original). (J. chem. Soc. [London] 1946. 791—92. Sept. Dunedin, New Zealand, Univ. of Otago.)

LEHWALD. 910

F. C. Whitmore, H. S. Mosher, R. R. Adams, R. B. Taylor, E. C. Chapin, C. Weisel und W. Yanko, *Basisch substituierte aliphatische Nitrile und ihre katalytische Reduktion zu Aminen*. Zur Darst. größerer Mengen von Alkandiaminen ist die Synth. aus Alkandichloriden u. Phthalimid ungeeignet. Es wurden daher Amine u. substituierte Amine mit Acrylonitril umgesetzt u. die CN-Gruppe anschließend reduziert. Bei der Addition werden ausschließlich  $\beta$ -Aminopropionitrile erhalten. Zum Vgl. wurde auf anderem Wege  $\alpha$ -Diäthylaminopropionitril hergestellt, ist aber von dem wie oben gewonnenen Additionsprod. verschieden. Darüber hinaus wurde  $\beta$ -[ $\gamma$ -Diäthylaminopropylamino]-propionitril auch aus  $\beta$ -Brompropionitril u. N,N-Diäthylpropylidendiamin dargestellt. Bis zu einem gewissen Grade ist die Addition von Amin an Acrylonitril reversibel: beim Erhitzen höherer  $\beta$ -Dialkylaminopropionitrile findet z. T. Zers. statt:  $\beta$ -Diäthylaminoäthoxypropionitril wird bei der Dest. vollkommen wieder gespalten. Die Ausbeute bei der Amin-Acrylonitril-Addition ist nie quantitativ. Auch bei der Red. kann Spaltung eintreten; so entstehen bei der Red. von  $\beta$ -Morpholinopropionitril zu 35% *Morpholin* u. *Propylamin*. Beim Stehen von  $\beta$ -Aminopropionitril findet Polymerisation unter Bldg. von NH<sub>3</sub> statt. Die Additionsfähigkeit der Amine an Acrylonitril nimmt in der Reihenfolge Piperidin > Morpholin > Diäthylamin ab, bei den übrigen aliph. Aminen nimmt sie mit wachsender Verlängerung bzw. Verzweigung der Alkankette ab. Bei einigen heterocycl. u. aliph. Aminen sind Katalysatoren erforderlich, so bei Methylanilin CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O u. bei Carbazol Benzyltrimethylammoniumhydroxyd, während die Rk. mit Tetrahydrochinolin nur in Essigsäure abläuft. 2-Aminopyridin u. Anisidin konnten nicht an Acrylonitril addiert werden. Bei der Rk. von NH<sub>3</sub> entstehen beim Schütteln mit wss. NH<sub>4</sub>OH überwiegend Di- u. Tri-[ $\beta$ -cyanäthyl]-amin, mit überschüssigem fl. NH<sub>3</sub> bei 40° dagegen 22%  $\beta$ -Aminopropionitril u. 64% des sek. Produktes. Die Addition von Aminoalkoholen an Acrylonitril erfolgt in Ggw. von NaOCH<sub>3</sub>. Die Red. der Nitrile über Amine wurde über RANEY-Ni bei erhöhter Temp. unter Druck durchgeführt. Als Nebenprod. entstehen hierbei stets noch 5—32% sek. Amine. Diese Seitenrk. kann durch Zusätze von NH<sub>3</sub> herabgesetzt, durch Verwendung überschüssigen prim. Amins hervorgehoben werden. Einige der gebildeten Amine wurden mit Acetylsulfanylchlorid in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-gesätt. Lsg. in Ggw. von Aceton in *Sulfanilamide* verwandelt.

Versuche:  $\beta$ -Diäthylaminopropionitril, Kp. 196°, durch 24std. Stehen von 13,7 Molen Diäthylamin u. 8 Molen Acrylonitril bei 50°, dann 2tägliches Stehen u. Dest.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4356; 95% (Ausbeute). *Pikrat*, F. 85° (CH<sub>3</sub>OH). —  $\gamma$ -Diäthylaminopropylamin, Kp. 168°, a) aus vorst. Verb. durch ½std. Red. über RANEY-Ni bei 100°/83 at; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4355; 54%; b) durch ½std. Hydrieren der NH<sub>3</sub>-gesätt. vorst. Verb.; 72%. *Phenylharnstoffderiv.*, F. 66—67°. *Phenylharnstoffderiv.*, F. 116,5—117°. *Pikrat*, F. 194°. Daneben Di-[ $\gamma$ -diäthylaminopropyl]-amin, Kp.<sub>3</sub> 107°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4541; 15%. *Pikrat*, F. 153—154°. (Weitere Ausbeuten unter verschied. Bedingungen s. Original.) —  $\beta$ -Aminopropionitril, Kp.<sub>5</sub> 66—69°, analog vorst. Verb.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4396; 22%. *Pikrat*, F. 178°. — Trimethylendiamin, Kp. 138°, aus vorst. Verb. durch Hydrieren über RANEY-Ni in fl. NH<sub>3</sub> in 4 Std. bei 90°/120 at; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4600; 23%. *Pikrat*, F. 178°. — Di-[ $\beta$ -cyanäthyl]-amin, Kp.<sub>4</sub> 165°, bei vorst. Rk.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4640; 64%. —  $\beta$ -Äthylaminopropionitril, Kp.<sub>30</sub> 92°, durch 2std. Zufügen von 2 Mol Acrylonitril zu einer 70%ig. wss. Lsg. von 3 Molen Äthylamin unter 30°, 5std. Rühren, Istd. Erwärmen, Stehen, Dehydratisieren durch Zufügen von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Dest.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4318; 90,4%. *Pikrat*, F. 163°. —  $\gamma$ -Äthylaminopropylamin, Kp. 156°, durch RANEY-Ni-Hydrieren vorst. Verb. in gesätt. alkoh. NH<sub>4</sub>OH bei 115°/107 at; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4441; 74%. *Pikrat*, F. 193°. — Di-[ $\beta$ -cyanäthyl]-äthylamin, Kp.<sub>30</sub> 200—202°, beim 2std. Erwärmen von 2 Molen 70%ig. Äthylaminlsg. u. 4,7 Molen Acrylonitril; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4591; 60%. *Pikrat*, F. 170°. — Di-[ $\gamma$ -aminopropyl]-äthylamin, Kp.<sub>20</sub> 135°, durch ½std. Hydrieren vorst. Verb. in  $\gamma$ -Diäthylaminopropylamin bei 116°/95 at; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4709; 16%. *Pikrat*, F. 197—199°. —  $\beta$ -[Di-*n*-propylamino]-propionitril, Kp.<sub>20</sub> 116°, analog; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4381; 88%. *Pikrat*, F. 111°. —  $\gamma$ -[Di-*n*-propylamino]-propylamin, Kp.<sub>20</sub> 94°, durch Hydrieren vorst. Verb. in 3 Std. bei 95°/3 at; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4435; 49%. *Pikrat*, F. 181°. —  $\beta$ -Di-*n*-butylaminopropionitril, Kp.<sub>20</sub> 141°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4423; 91%. *Pikrat*, F. 75°. —  $\gamma$ -[Di-*n*-butylamino]-propylamin, Kp.<sub>20</sub> 121°, durch 3std. Red. vorst. Verb. bei 95°/3 at; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4462; 32%. *Pikrat*, F. 188°. —  $\beta$ -[Di-*n*-amylamino]-propionitril, C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>19</sub> 159—161°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4457; 89%. —  $\beta$ -[Di-*n*-hexylamino]-propionitril, C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 145—146°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4483; 85%. —  $\beta$ -Piperidinopropionitril, Kp.<sub>30</sub> 129—130°, durch 12std. Stehen von Acrylonitril u. Piperidin unter Kühlung; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4697; 93%. *Pikrat*, F. 160°. —  $\gamma$ -Piperidinopropylamin, Kp. 205°, a) durch 2½std. Hydrieren vorst. Verb. nach Sättigen mit NH<sub>3</sub> bei 110°/117 at; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4750; 68,5%; b) analog a) ohne NH<sub>3</sub>; 56,4%. *Pikrat*, F. 209—210°. Daneben Di-[ $\gamma$ -piperidinopropyl]-amin, Kp.<sub>2</sub> 153°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4916; 10%. *Pikrat*, F. 193°. —  $\beta$ -Morpholinopropionitril, Kp.<sub>20</sub> 149°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4710; 95%. *Pikrat*, F. 139,5°. —  $\gamma$ -Morpholinopropylamin, Kp. 219°, a) durch ½std. Hydrieren vorst. Verb. bei 130°/95 at; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4762; 60%; b) analog in fl. NH<sub>3</sub> bei 105°/200 at; 70%. *Pikrat*, F. 166°. Daneben bei b) Di-[ $\gamma$ -morpholinopropyl]-amin, Kp.<sub>5</sub> 185°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4918; 10%. *Pikrat*, F. 213—215°. —  $\gamma$ -Diäthylaminobutyronitril, Kp.<sub>21</sub> 101—103°, durch ½std. Zutropfen von  $\gamma$ -Chlorbutyronitril zu einer sd. Lsg. von Diäthylamin in Bzl./Chfl., 5std. Kochen u. Dest. des Filtrats; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4351; 86%. *Pikrat*, F. 69—70°. —  $\delta$ -Diäthylaminobutylamin, Kp.<sub>18</sub> 85—88°, durch Hydrieren vorst. Verb. in 4½ Std. bei 105°/150 at; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4462; 51%. *Pikrat*, F. 155—156°. —  $\gamma$ -Piperidinobutyronitril, Kp.<sub>25</sub> 127—129°, analog vorst. Verb.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4653; 87%. *Pikrat*, F. 117°. —  $\delta$ -Piperidinobutylamin, Kp.<sub>25</sub> 118—120°, durch Hydrieren vorst. Verb. in 9 Std. bei 100°/107 at; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4756; 53,8%. *Pikrat*, F. 160,5°. — Daneben Di-[ $\delta$ -piperidinobutyl]-amin, Kp.<sub>25</sub> 220—225°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4898; 32%. *Pikrat*, F. 202—203°. —  $\gamma$ -Morpholinobutyronitril, Kp.<sub>25</sub> 148—150°, analog vorst. Verb.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4665; 70%. *Pikrat*, F. 152—153°. —  $\delta$ -Morpholinobutylamin, Kp.<sub>20</sub> 122°, durch ¾std. Hydrieren vorst. Verb. bei 125°/80 at; 62%. *Pikrat*, F. 148°. Daneben Di-[ $\delta$ -morpholinobutyl]-amin, Kp.<sub>3</sub> 200—202°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4900; 23,8%. *Pikrat*, F. 136°. —  $\beta$ -Diäthanolaminopropionitril, durch Schütteln von 0,5 Mol Diäthanolamin mit 6facher Menge Acrylonitril, 8std. Stehen u. Vakuumabdampfen; zers. sich beim Destillieren. *Pikrat*, F. 108—109° (A.). —  $\gamma$ -Diäthanolaminopropylamin, Kp.<sub>2</sub> 158°, durch 1½std. Hydrieren vorst. Verb. in absol. A. bei 100°/133 at; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4975; 40% (einschließlich vorhergehender Addition). *Pikrat*, F. 157—158° (Aceton/Äthylacetat). — Daneben bei der vorst. Rk. Di-[ $\beta$ -cyanäthyl]-äthanolamin, zers. sich beim Destillieren. *Pikrat*, F. 137—138°. — Bis-[ $\gamma$ -aminopropyl]-äther, Kp.<sub>32</sub> 113°, durch Hydrieren von Bis-[ $\beta$ -cyanäthyl]-äther in absol. A. über RANEY-Ni bei 100°/240 at; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4618; 29%. —  $\beta$ -[ $\gamma'$ -Diäthylaminopropylamino]-propionitril, Kp.<sub>25</sub> 163—165°, durch 24std. Erhitzen von Di-[ $\gamma$ -diäthylaminopropyl]-amin u. Acrylonitril in Ggw. von Cu-Bronze unter Verschluss bei 100°, dann Stehen u. Dest.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3640; 78%. *Pikrat*, F. 123°. —  $\gamma$ -[ $\gamma'$ -Diäthylaminopropylamino]-propylamin, Kp.<sub>25</sub> 142—144°, durch 20 Min. Hydrieren vorst. Verb. in absol. A. bei 120°/100 at; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4630; 51%. *Pikrat*, F. 197—198°. Daneben Di-[ $\gamma$ -( $\gamma'$ -diäthyl-



aminopropylamino)-propyl]-amin, Kp.<sub>25</sub> 253—260°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4710; 31%. Pikrat, F. 197°. —  $\alpha$ -Diäthylamino- $\gamma$ -[di-( $\beta'$ -cyanäthyl)-amino]-propan, Kp.<sub>25</sub> 233—235°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4709; 8,8%. Pikrat, F. 166—167°. —  $\beta$ -[Di-( $\gamma'$ -diäthylaminopropyl)-amino]-propionitril, Kp.<sub>3</sub> 153°, aus Acrylonitril u. Di-[ $\gamma$ -diäthylaminopropyl]-amin in Ggw. von Cu-Bronze in 24 Std. bei 100° unter Verschluss; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4640; 70%. Pikrat, F. 157—158°. —  $\gamma$ -[Di-( $\gamma'$ -diäthylaminopropyl)-amino]-propylamin, Kp.<sub>3</sub> 155—165°, durch 1/2std. Hydrieren vorst. Verb. bei 100°/250 at; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4662; 52%. Pikrat, F. 162,5°. —  $\beta$ - $\beta'$ -Morpholinoäthylamino]-propionitril, Kp.<sub>20</sub> 183°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4817; 81,5%. Pikrat, F. 176,5°. —  $\gamma$ -[ $\beta'$ -Morpholinoäthylamino]-propylamin, Kp.<sub>2</sub> 120 bis 123°, durch 1std. Hydrieren vorst. Verb. in fl. NH<sub>3</sub>/absol. A. bei 118°/250 at; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4870; 57,5%. Pikrat, F. 208°. —  $\beta$ -[ $\gamma'$ -Morpholinopropylamino]-propionitril, Kp.<sub>3</sub> 178—180°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4819; 76%. Pikrat, F. 148—149°. —  $\gamma$ -[ $\gamma'$ -Morpholinopropylamino]-propylamin, Kp.<sub>15</sub> 137—140°, durch 2std. Hydrieren vorst. Verb. in  $\gamma$ -Diäthylaminopropylamin bei 105°/215 at; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4878; 45,2%. Pikrat, F. 205°. —  $\beta$ -[ $\beta'$ -Diäthylaminoäthoxy]-propionitril, Kp.<sub>25</sub> 145°, durch 1/2std. Zufügen von Acrylonitril zu Diäthylaminoäthanol u. NaOCH<sub>3</sub> bei 25°, 12std. Stehen, Zufügen von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Dest. des Filtrats; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4430; 79,5%. Pikrat, F. 75°. —  $\gamma$ -[ $\beta'$ -Diäthylaminoäthoxy]-propylamin, Kp.<sub>25</sub> 118—122°, durch 1std. Hydrieren vorst. Verb. bei 105°/74 at; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4998; 56,7%. Daneben Di-[ $\gamma$ -( $\beta'$ -Diäthylaminoäthoxy)-propyl]-amin, Kp.<sub>3</sub> 175°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4582; 23,8%. —  $\beta$ -[ $\gamma'$ -Diäthylaminopropoxy]-propionitril, Kp.<sub>25</sub> 148—150°, analog vorst. Verb.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4440; 75,4%. —  $\gamma$ -[ $\gamma'$ -Diäthylaminopropoxy]-propylamin, Kp.<sub>25</sub> 130—132°, durch 3/4std. Hydrieren vorst. Verb. bei 105°/135 at; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4500; 57,4%. Daneben Di-[ $\gamma$ -( $\gamma'$ -diäthylaminopropoxy)-propyl]-amin, Kp.<sub>3</sub> 182°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4581; 28,2%. —  $\beta$ -[ $\delta'$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylbutoxy]-propionitril, Kp.<sub>3</sub> 125—130°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4456; 66%. —  $\gamma$ -[ $\delta'$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylbutoxy]-propylamin, Kp.<sub>2</sub> 80—83°, durch 20 Min. Hydrieren vorst. Verb. bei 103°/80 at; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4492; 50,5%. Pikrat, F. 88—89°. Ferner Di-[ $\gamma$ -( $\delta'$ -diäthylamino- $\alpha$ -methylbutoxy)-propyl]-amin, Kp.<sub>3</sub> 210—215°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4580; 23%. —  $\beta$ -[Methylphenylamino]-propionitril, Kp.<sub>23</sub> 175—177°, durch 4std. Erhitzen von 27 g Acrylonitril u. 53 g Methylamin in unter Verschluss auf 180° in Ggw. von CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O; 25%. Pikrat, F. 118°. —  $\gamma$ -[Methylphenylamino]-propylamin, Kp.<sub>40</sub> 171—172°, durch 2std. Hydrieren vorst. Verb. bei 103°/68 at in gesätt. alkoh. NH<sub>4</sub>OH; 63%. Pikrat, F. 189°. Hydrobromid, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 120°. — *N*-[ $\beta$ -Cyanäthyl]-carbazol, F. 155,5° (Aceton), durch Rk. von Acrylonitril u. Carbazol in Ggw. von 40%ig. Benzyltrimethylammoniumhydroxyd u. 1std. Erwärmen; 85,4%. — *N*-[ $\gamma$ -Aminopropyl]-carbazol, Kp.<sub>3</sub> 228°, durch 2std. Hydrieren vorst. Verb. in Dioxan bei 118°/70 at; 70,5%. Pikrat, F. 206—207°. Hydrochlorid, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 273°. — *N*-[ $\beta$ -Cyanäthyl]-tetrahydrochinolin, Kp.<sub>10</sub> 192°, aus Acrylonitril u. Tetrahydrochinolin in Ggw. von Benzyltrimethylammoniumhydroxyd in 10 Std. bei 120°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5780; 75%. Pikrat, F. 172°. — *N*-[ $\gamma$ -Aminopropylamino]-tetrahydrochinolin, Kp.<sub>3</sub> 132—135°, durch 3/4std. Hydrieren vorst. Verb. bei 120°/90 at in fl. NH<sub>3</sub>/absol. Ä.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5828; 82%. — *N*<sup>1</sup>-[ $\gamma$ -Morpholinopropyl]-sulfanilamid, F. 94,5—95° (Aceton/Ae.), durch 1/2std. Zufügen von *p*-Acetylamino-Benzolsulfonylchlorid zu  $\gamma$ -Morpholinopropylamin u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Aceton, Einengen des Filtrats, Hydrolysieren des Nd. mit 20%ig. HCl (3 1/2 Std. Kochen) u. Neutralisieren; 70%. Acetylderiv., F. 97—98°. — Analog entstehen: *N*<sup>1</sup>-[ $\gamma$ -Diäthylaminopropyl]-sulfanilamid, F. 109—110°; 20%. — *N*<sup>1</sup>-[ $\gamma$ -Dipropylaminopropyl]-sulfanilamid, F. 98—98,5°; 57%. — *N*<sup>1</sup>-[ $\gamma$ -Dibutylaminopropyl]-sulfanilamid, Hydrochlorid, F. 110—115°; 53,5%. — *N*<sup>1</sup>-[ $\gamma$ -Piperidinopropyl]-sulfanilamid, F. 105,5—106°; 63,5%. — *N*<sup>1</sup>-*N*<sup>1</sup>-Di-[ $\gamma$ -diäthylaminopropyl]-sulfanilamid, Hydrochlorid, F. 195—197°; 66,5%. Acetylderiv., F. 83—85°. — *N*<sup>1</sup>-*N*<sup>1</sup>-Di-[ $\gamma$ -piperidinopropyl]-sulfanilamid, F. 74—76°; 71%. (J. Amer. chem. Soc. 66. 725—31. Mai 1944. Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Phys.) LEHWALD. 910

Henry R. Henze und Thomas R. Thompson, Primäre tert.-Alkylamine, RR'R'CNH<sub>2</sub>. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1945. II. 630.) Die beiden isomeren Äthoxypropionitrile reagieren mit 2 Äquivalenten Allyl-MgBr zu den entsprechenden Diallyl-äthoxyäthylcarbinamiden. Diese können katalyt. mit H<sub>2</sub> zu den Di-n-Propyläthoxyäthylcarbinaminen red. werden. Obgleich 1-Äthoxypropionitril u. n-Propyl-MgBr ein Addukt geben, welches mit Allyl-MgBr zu Allyl-1-äthoxyäthyl-n-propylcarbinimin reagiert, zeigt das isomere 2-Äthoxypropionitril (I) ein ähnliches Verh. nicht. Die geringere Aktivität von I zeigt sich auch darin, daß es nicht glatt mit n-Propyl-MgBr zu dem erwarteten Keton reagiert. Die Addukte zweier weiterer Alkoxyacetonitrile mit Methyl-Mg-Halogeniden reagieren mit Allyl-MgBr ebenfalls zu Carbinamiden. Diese Carbinamide senken den Blutdruck bei Katzen, jedoch ist die Wrkg. ungenügend.

Versuche:  $\alpha$ -Äthoxypropionitril (II), Kp.<sub>751</sub> 129—130°, aus  $\alpha$ -Chloräthyläthyläther durch Zugabe zu CuCN in Bzl., 2 Std. Rühren u. 4 Std. Erwärmen auf dem Dampfbad; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8743, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3890; 51% (Ausbeute). —  $\beta$ -Äthoxypropionitril (I), Kp.<sub>25</sub> 78°, aus  $\beta$ -Chlorpropionitril (dieses aus Äthylchlorhydrin über Äthylencyanhydrin in 60%ig. Ausbeute, Kp.<sub>747</sub> 175°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1573, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4360) durch langsame Zugabe zu einer Lsg. von Na in A. unter Köhlen u. Rühren, 2std. Erhitzen auf dem Dampfbad, Zers. des überschüssigen Na-Äthylats mit W. u. Einleiten von CO<sub>2</sub>; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9139, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4061; 57,5%. — *Diallyl-1-äthoxyäthylcarbinamin* (III), C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON, Kp.<sub>751,7</sub> 198—198,5°, aus II u. Allyl-MgBr u. Zers. des Adduktes mit einer gesätt. Lsg. von NH<sub>4</sub>Cl; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8783, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4555; 35%. *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, F. 103° (korr.), lsg. von Nadeln aus 25%ig. A., durch Sättigen der wss. Lsg. mit SO<sub>2</sub> u. Zugabe der Pikrinsäure. — *Diallyl-2-äthoxyäthylcarbinamin*, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON, Kp.<sub>5</sub> 95°, aus I u. Allyl-MgBr, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8803, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4594; 33%. *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, F. 91° (korr.), 85%. — *1-Äthoxyäthyl-di-n-propylcarbinamin*, C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>ON, Kp.<sub>2</sub> 56°, aus III durch Hydrierung in Ggw. von ADAMS Katalysator in Aceton innerhalb von 8 Std. unter Schütteln bei Raumtemp. u. bei 70 cm H<sub>2</sub>-Druck; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8463; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4347; 94,5%. *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, F. 110,5° (korr.), 87%. — *2-Äthoxyäthyl-di-n-propylcarbinamin*, C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>ON, Kp.<sub>10</sub> 100°, entspr. der obigen Vorschrift, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8490, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4380; 93%. *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, F. 99,5° (korr.), 63%. — *Allyl-1-äthoxyäthyl-n-propylcarbinamin*, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>ON, Kp.<sub>3</sub> 78°, durch Behandeln einer GRIGNARD-Lsg. aus n-Propylbromid mit II u. Zugabe einer GRIGNARD-Lsg. aus Allylbromid sowie Zers. mit kalter NH<sub>4</sub>Cl-Lsg.; daneben ein Prod. mit Kp.<sub>3</sub> 45—50°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8630, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4450; 40%; *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, F. 103° (korr.). — *1-Äthoxyäthyl-n-propylketon* (IV), Kp.<sub>753</sub> 163—165°, aus dem vorst. genannten Prod. vom Kp.<sub>3</sub> 45—50°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4135; *Semicarbazon*, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 124,5° (korr.). — *Allyl-2-äthoxyäthyl-n-propylcarbinamin*, Kp.<sub>748</sub> 220 bis 224°, aus 18,6 g I, einer GRIGNARD-Lsg. aus 27,8 g Propylbromid u. einer GRIGNARD-Lsg. aus 32,7 g Allylbromid; daneben ein Mg-haltiger > 310° schmelzender, orangefarbener Körper, 1 g; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8820, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4599; 2 g; *Pikrat*, F. 91° (korr.). — *1-Äthoxyäthyl-di-n-propylcarbinol*, C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>759</sub> 203—205°, aus 25 g II durch Zugabe zu dem GRIGNARD-Reagens aus 76 g n-Propylbromid, Ersatz des Ae. durch Di-n-butyläther (V), 4std. Erhitzen u. Zers. mit gesätt. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg.; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8650, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4245; 2 g; nebenher 10 g IV; bei Verwendung von mit Toluol verd. V gleich von Anfang an anstelle von Ae. u. 10std. Erhitzen wurde IV, aber kein Carbinamin erhalten. Beim Zutropfen der GRIGNARD-Lsg. in Ae. zum Nitril war das Ergebnis ähnlich. — *Allylmethyl-n-propoxymethylcarbinamin* (VI), C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON, Kp.<sub>100</sub> 100°, durch Zugabe von n-Propoxyacetonitril (aus Chlormethyl-n-propyläther) zu Methyl-MgJ in Ae. in 1 Std., 1 Std. Erhitzen auf dem Dampfbad, Abkühlen, Zugabe einer Lsg. von Allyl-MgBr in Ae., 3 Std. Rühren auf dem Dampfbad, Zers. mit NH<sub>4</sub>Cl-Lsg., Extraktion der Ae.-Lsg. mit HCl u. Behandeln der wss. Phase mit wss. NaOH; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8439, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4330; 51%; *Pikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, F. 110° (korr.) (Bzl. u. P.Ae.), 91%. — *Methyl-n-propoxymethylketon*, Kp.<sub>753</sub> 145—150°, aus dem Ae.-Extrakt bei vorst. Substanz, der die säureunlös. Bestandteile enthält; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8899, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4112; *Semicarbazon*, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 75° (korr.) (verd. A. oder Bzl.-P.Ae.-Mischung). — *Methyl-n-propoxymethyl-n-propylcarbinamin*, C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>ON, Kp.<sub>100</sub> 105 bis 106°, durch Red. von VI in A. mit H<sub>2</sub> in Ggw. von ADAMS-Katalysator in 2 Std. bei 60 cm Druck; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8300, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4221; 90%; *Pikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, F. 95° (korr.) (Bzl.-P.Ae.-Gemisch), 84%. — *Allylmethylisooamoxymethylcarbinamin* (VII), C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>ON, Kp.<sub>3</sub> 89—90°, aus Isoamoxyacetonitril (dieses aus Isoamylchloromethyläther) in Ae. durch Zugabe zu einer GRIGNARD-Lsg. aus Methylbromid, 1 Std. Erhitzen auf dem Dampfbad unter Rühren, Abkühlen, Zugabe einer GRIGNARD-Lsg. aus Allylbromid, 4std. Erwärmen, Behandeln mit NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. u. Aufarbeitung des säurelös. Anteils; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8383, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4355; 65%. *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, F. 104° (korr.) (Bzl.-P.Ae.), 92%. — *3,5-Dinitrobenzoesäureisoamylester*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, F. 61° (korr.) aus dem säureunlös. Anteil des vorst. Vers. (Kp.<sub>26</sub> 65—85°) durch Behandlung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid; ferner eine bei 90—104°/26 mm sd. Fl., diese liefert mit *Semicarbazon Methylisooamoxymethylketonsemicarbazon*, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 60° (korr.) P.Ae.). — *Methylisooamoxymethyl-n-propylcarbinamin*, C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>ON, Kp.<sub>3</sub> 97°, aus VII in A. durch Red. mit H<sub>2</sub> in Ggw. von ADAMS-Katalysator bei 70 cm Druck; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8264, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4280; 90%; *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, F. 86° (korr.) (Bzl.-P.Ae.), 93%. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1422—25. Juli 1943. Austin, Tex., Univ., Dep. of Chem.)

J. MATTNER. 910

P. C. Guha, P. L. Narasimha Rao und George T. Verghese, *Eine neue Synthese des zur Herstellung von Aterbin benötigten  $\delta$ -Diäthylaminoisopentylamins*. Eine neue Synth. von  $\delta$ -Diäthylaminoisopentylamin (I) vermeidet die Verwendung der (aus

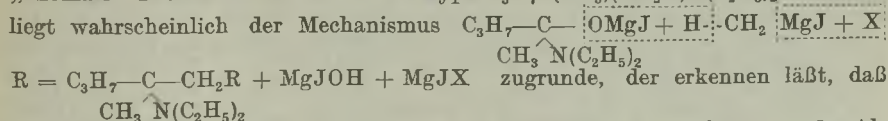


kriegsbedingten Gründen) unzugänglichen Chemikalien Na, SOCl<sub>2</sub>, Äthylenchlorhydrin u. Acetessigester. Chloracetaldehyddiäthylacetal (II) reagiert mit Diäthylamin unter Bldg. von Diäthylaminoacetaldehyddiäthylacetal, das nach Verseifung zum Aldehyd mit Aceton zu 5-Diäthylaminopenten-(3)-on-(2) umgesetzt wird. Nach Hydrierung der Doppelbindung zu 5-Diäthylaminopentanon-(2) ergibt die katalytische Hydrierung mit Ni u. H<sub>2</sub> in Ggw. von NH<sub>3</sub> Verb. I. Die Umsetzung von II mit Aceton zu 5-Chlor-4-oxypentanon-(2) gelang nur mit wasserfreier Oxalsäure, nicht mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Eisessig, KHSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, u. HCl. Diese Verb. reagiert mit 3 Mol Semicarbazid. Verss., durch Abspaltung von W. das Pentanon herzustellen, mißlingen.

Versuche: Diäthylaminoacetaldehyddiäthylacetal, aus II u. Diäthylamin bei 135—140°, 30% (Ausbeute). — 5-Diäthylaminopenten-(2)-on-(3), C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>ON, Kp.<sub>30</sub> 100—105°, durch Schütteln von Diäthylaminoacetaldehydhydrochlorid mit Aceton in wss. NaOH; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4453; 30%. — 5-Diäthylaminopentanon-(2), C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON, Kp.<sub>30</sub> 110—115°, aus vorst. Verb. mit RANEY-Ni u. H<sub>2</sub> in A., n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4400; 80%. — 5-Chlor-4-oxypentanon-(2), C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl, Kp. 165—167°, II, Aceton u. Oxalsäure 24 Std. kochen; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,086; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4151; mit Semicarbazidhydrochlorid entsteht eine Verb. C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 228°, wahrscheinlich 4,5-Disemicarbazidopentanon-(2)-semicarbazon. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 7. 163—66. 1944. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dep. of Pure and Applied Chemistry.) BEHNISCH. 910

J. Doeuvre und J. L. Courtois, Die Einwirkung von Ammoniumformiat auf einige aliphatische Ketone. Die LEUCKARD-Rk. wird an 2 aliph. Ketonen durchgeführt. Hierzu wird das Keton mit dem 3—4fachen Überschuß an HCOONH<sub>4</sub> unter Abdest. des gebildeten W. 4—5 Std. bei 170—180° erhitzt, das gebildete Formylderiv. 40 Min. mit konz. HCl gekocht u. das erhaltene Aminhydrochlorid nach Wasserdampfdest. mit NaOH in Freiheit gesetzt. — 4-Aminoheptan, Kp. 140 bis 141° (korr.), aus Butyron; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,771; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4212; 40% (Ausbeute). Hydrochlorid, F. 247° (Badtemp.; Aceton). — 2-Aminoundecan (I; Isoundecylamin), Kp.<sub>13</sub> 104 bis 105° (korr.), aus Methylnonylketon; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,792; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4372. Hydrochlorid, F. 84° (Ae.). Acetylderiv., F. 57—58° (50%ig. A.). Benzoylderiv., F. 83—84°. I ist stark capillaraktiv. Daten über die Oberflächenspannung von I, dessen Hydrochlorid u. Sulfamat in wss. Lsg. verschied. Konz. werden angeführt. Bei der LEUCKARD-Rk. mit Mesityloxyd u. Formamid tritt Zers. ein; als einziges Prod. wurde Aceton isoliert, das wahrscheinlich durch Anlagerung von H<sub>2</sub>O unter Bldg. von Diacetonalkohol u. Zers. in 2 Moll. Aceton entstanden ist. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 545—47. Nov./Dez. 1944. Lyon, Fac. de Sci.) LEHWALD. 910

Marthe Montagne und Thérèse Guilmar, Beitrag zur Untersuchung der „anomalen“ Reaktion von Methylmagnesiumjodid und N,N-Diäthylbutyramid. Die früher (vgl. Ann. Chimie 13. [1930.] 78.) bei der Umsetzung von CH<sub>3</sub>MgJ u. N,N-Diäthylbutyramid (I) in Ggw. von überschüssigem CH<sub>3</sub>J beschriebene „anomale“ Rk. zu 3-Methyl-3-diäthylaminohexan [neben dem n. Prod. 2-Methyl-2-diäthylaminopentan (II)] verläuft nur in Ggw. von CH<sub>3</sub>MgJ als GRIGNARDKOMPONENTE. An Stelle von CH<sub>3</sub>J können aber andere Alkyljodide verwendet werden; es entstehen als „anomale“ Prodd. dann Verbb. des Typs C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>R)N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Der Rk. liegt wahrscheinlich der Mechanismus



eines der H-Atome in CH<sub>3</sub>MgJ eine Sonderstellung einnehmen muß. Als Beispiel wurde die Rk. mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J durchgeführt. — 4-Methyl-4-diäthylaminohexan, C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>N, Kp. 205—206°, Kp.<sub>16</sub> 94°, a) durch Zufügen von 33 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J u. 30 g I zu CH<sub>3</sub>MgJ in Bzl., 2std. Stehen u. 4std. Kochen, Zers. mit Essigsäure, Alkalisieren mit KOH, Ausäthern u. Dest. u. Trennen über die Perchlorate. Pikrat, F. 87°. Perchlorat, F. 136—137° (sd. W.); b) durch Zufügen von KOBr zu Methylpropylacetamid (F. 36,5°, nach LEROIDE [1921]) in Bzl. unter Rühren u. Kühlen, Ausäthern u. Dest. des gebildeten α-Methyl-α-propylbutylisocyanats (Kp. 76°; 78% [Ausbeute]), 48std. Hydrolysieren von 20 g mit konz. HCl, Alkalisieren, Ausäthern u. Dest. zu 4-Methyl-4-aminoheptan (Kp. 145°; 13,3 g. Pikrat, F. 157°) u. Diäthylieren (vgl. l. c.). Daneben bei vorst. a) II. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 836—39. Okt./Dez. 1945.) LEHWALD. 910

**John A. King und Freeman H. McMillan**, *Darstellung einiger Monoalkyl- und symmetrischer Dialkyläthylendiamine*. Nach Berichten von LADENBURG (Ber. dtsh. chem. Ges. 27. [1894.] 2957.) u. ASPINALL (C. 1943. I. 837) versuchten Vff. *Monoalkyl- u. symm. Dialkyläthylendiamine* durch Alkylierung von 2-Methylimidazol (I) darzustellen. Die Rk. führt sowohl in Bzl. als auch in wss. A. zu einer Mischung von 1-hydrohalogenid, N-Alkyl-I u. dessen quaternärem Ammoniumsalz. In Ggw. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entstanden nur quaternäre Produkte. Die Bldg. verschied. Prodd. bei der Alkylierung wird durch elektronentheoret. Betrachtungen erklärt. Die folgenden neuen Äthylendiamine wurden dargestellt u. charakterisiert: N-n-Propyl-; N-n'-Di-n-butyl-; N-n-Amyl- u. N-n'-Di-n-amyl-.

Versuche: 2-Methylimidazol (I), F. 100—103°, aus symm. Diacetyl-äthylendiamin in Ggw. von Mg, umkrist. aus Bzl.; 94% (Ausbeute). — Alkylierung mit Benzylchlorid in wasserfreiem Bzl. ergab 1-Hydrochlorid, F. 171°; Hydrolyse des Filtrats ergab N-Benzyl-2-methylimidazoliumhydroxyd, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>; F. des Pikrats 155°; Benzyläthylendiamin, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>; Dipikrat, F. 216°; Dibenzyläthylendiamindihydrochlorid, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> · 2HCl. — Alkylierung mit n-Butylbromid; a) in benzol. Lsg. wurde erhalten 1-Hydrobromid, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub> · HBr, F. 159—160°. — Hydrolyse des Filtrats ergab N-n-Butyläthylendiamin (II), C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>13</sub> 71°; 23%. N-n'-Di-n-butyläthylendiamin (III), C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>23</sub> 119—125°; 19%. II · 2HCl, F. 231—232°; das gleiche Hydrochlorid wurde erhalten aus einem durch Hydrierung von n-Butylaminoacetoneitril gewonnenen II. III · Dipikrat, C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> · 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 188—188,5°. b) In wss. A. erhielt man nach Hydrolyse nur III; unter etwas abgewandelten Bedingungen entstand Monoacetyl-III, Kp.<sub>16</sub> 184—188°; hieraus durch Hydrolyse III. — Alkylierung mit Methyljodid ergab 1.1.2-Trimethylimidazoliumjodid, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>J, F. 222°; 34%. — Alkylierung mit Propylbromid ergab N-n-Propyläthylendiamin, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>, Kp. 155—156°; 23%; Dipikrat, C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> · 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 224°. N-n'-Di-n-propyläthylendiamin, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, Kp. 185—187°; 11,5%. — Alkylierung mit Amylbromid: N-n-Amyläthylendiamin, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>30</sub> 102°; 23%; Dihydrochlorid, F. 236—237°. — N-n'-Di-n-amyläthylendiamin, C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>26</sub> 149°; 12%; Dipikrat, F. 185—185,5°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1774—77. Sept. 1946. Sterling-Winthrop Res. Inst.) BAUTZE. 910

**H. H. Richmond und George F. Wright**, β.β'.β''-Triäthoxytriäthylamin. β.β'.β''-Triäthoxytriäthylamin, C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>12</sub> 134—137°, durch 3std. Erhitzen von 6,24 g KOH in 95%ig. A. mit 4,42 g Trichlortriäthylaminhydrochlorid; 66% Ausbeute. Hydrochlorid, F. 193—195°. Pikrat, C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>; F. 65—66°. Dipikrat, C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>O<sub>17</sub>N<sub>7</sub>; F. 229°. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2272. Dez. 1945. Toronto, Ontario, Canada, Univ., Dep. of Chem.) F. J. MEYER. 920

**Henry R. Henze und David D. Humphreys**, *Darstellung gemischter sekundärer aliphatischer Amine*. Die Druckhydrierung von Ald- oder Ketiminen in Ggw. von RANEY-Ni wird als ein einfaches Verf. zur Darst. gemischter sek. aliph. Amine beschrieben. 8 N-Alkyl-n-butylamine werden hergestellt, u. als disubstituierte Aminocetone charakterisiert.

Versuche: Folgende N-Alkyl-n-butylamine der Zus. RNH-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> wurden dargestellt: R = Methyl, Kp.<sub>750</sub> 89—91°, durch Zugabe von n-Butyraldehyd in Skellysolve zu Methylamin bei —15°, Abtrennen von W., 3std. Hydrieren des Aldimins unter Zusatz von RANEY-Ni bei 75° u. 210 at, Extraktion desamins mit 6 n HCl nach Filtrieren des Ni; Alkalisieren mit 40%ig. NaOH, Ausziehen mit Ae. u. Destillation. Bei der Darst. von Aminen aus Ketiminen wurde ohne Entwässerung die 3—4fache Zeit hydriert. D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7377, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4011, 26%. — R = Äthyl, Kp.<sub>747</sub> 111—112°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7398, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4040; 31%. — R = n-Propyl, Kp.<sub>745</sub> 138—139°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7497, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4127, 31%. — R = Isopropyl, Kp.<sub>748</sub> 124—125°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7408, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4050, 52%. — R = Isobutyl, Kp.<sub>738</sub> 150—151°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7519, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4120, 56%. — R = sek.-Butyl, Kp.<sub>751</sub> 149—149,5°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7568, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4150, 51%. — R = n-Amyl, Kp.<sub>743</sub> 180—182°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7667, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4230, 51%. — R = Isoamyl, Kp.<sub>745</sub> 175—177°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7658, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4200, 41%. — Folgende N-Alkyl-n-butylaminoacetone der Zus. R(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) · NCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub> wurden durch Rk. von sek. Amin u. Bromaceton in Ae., Extraktion mit 6 n HCl nach Waschen mit H<sub>2</sub>O u. Ae., Alkalisieren mit 40%ig. NaOH, Aufnahme in Ae. u. Dest. dargestellt: R = Methyl, Kp.<sub>10</sub> 76°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8551, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4720, 68%. — R = Äthyl, Kp.<sub>17</sub> 87—88°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8537, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4305, 41%. — R = n-Propyl, Kp.<sub>12</sub> 90—91°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8512, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4321, 74%. — R = Isopropyl, Kp.<sub>13</sub> 92—94,5°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8576, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4338, 55%. — R = Isobutyl, Kp.<sub>14</sub> 106—107°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8476, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4331, 55%. — R = sek.-Butyl, Kp.<sub>12</sub> 105—106°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8610, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4381, 57%. — R = n-Amyl, Kp.<sub>6</sub> 110—111°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8508, n<sub>D</sub><sup>20</sup>



1,4362, 65%. — R = Isoamyl, Kp.<sub>3</sub> 80—82°, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8441, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4350, 62%. — Vorst. Verb. wurden als Semicarbazone der Zus. R(n—C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)NCH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)C = NNHCONH, charakterisiert: R = Methyl, F. 104,0—104,5°; 69%. — R = Äthyl, F. 126,5 bis 127,5°; 62%. — R = n-Propyl, F. 130,5—131,0°; 51%. — R = Isopropyl, F. 151,0 bis 152,0°. — R = Isobutyl, F. 139,0—139,5°; 27%. — R = sek.-Butyl, F. 172,0 bis 172,5°; 72%. — R = n-Amyl, F. 107,7—108,5°; 27%. — R = Isoamyl, F. 116,0—117,0°; 32%. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2878—80. Dez. 1942. Austin, Texas, Univ.)

BACH. 940

**Walter S. Frost**, *Bis-(aminosäure)-derivate*. 1. Mitt. *Diglycinhalogensäure-Additionsprodukte*. Es werden Methoden zur Darst. von Diglycinderiv. von HCl, HBr u. HJ beschrieben. HF bildet kein Additionsprodukt. — *Diglycinhydrochlorid*, C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 187° (Essigsäure), aus Glycin (I) + überschüssigem I-Hydrochlorid in W. u. Abdampfen bzw. aus überschüssigem I + I-Hydrochlorid in Eisessig durch Kochen; 64 bzw. 94% (Ausbeute). — *I-Hydrobromid*, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NBr, F. 143—144°, aus I + überschüssiger 150%ig. konz. HBr durch Erwärmen u. Abdampfen; hygroskopisch. — *Diglycinhydrobromid*, C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 163—165°, analog vorst. Verbindung. — *Diglycinhydrojodid*, C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>J, F. 169—170°. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1286—87. Juni 1942. Auburndale, Mass., Burnham Soluble Jodine Co.)

LEHWALD. 950

**Albert M. Mattocks und Walter H. Hartung**, *Die Hydrogenolyse des β-Benzylaminopropionsäureäthylesters*. β-Benzylaminopropionsäureäthylester, Hydrochlorid, F. 146—147°, wird aus β-Brompropionsäureäthylester mit 2 Molen Benzylamin in absol. A., Absaugen von Benzylamin-HBr u. Hinzufügen von HCl erhalten. — β-Aminopropionsäureäthylester, Hydrochlorid, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N·HCl, F. 67°, entsteht aus vorst. Verb. durch katalyt. Hydrierung (13 at H<sub>2</sub>, Pd-Pt-Kohle) in A., Nd. mit Ae.; fast 100% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2108. 17/10. 1946. Baltimore, Md., Univ., School of Pharmacy.)

F. J. MEYER. 950

**V. Prelog und P. Wieland**, *l-Lysylglycylglycyl-l-glutaminsäure*. Darst. erfolgt aus l-Glutaminsäureäthylester (I) nach der Meth. von BERGMANN u. Mitarbeitern. I wird durch zweimalige Behandlung mit Carbobenzoxyglycylchlorid u. jeweils nachfolgende Hydrierung mit Pd in Glycylglycyl-l-glutaminsäureäthylester (II) übergeführt. II wird dann mit Dicarbobenzoxy-l-lysylacid umgesetzt. Hydrierung mit Pd u. Verseifung mit Ba(OH)<sub>2</sub> führt zur l-Lysylglycylglycyl-l-glutaminsäure (III). Di-[p-brombenzoyl]-Verb. von III, aus A. Rosetten, nach 6std. Trocknen bei 75° (Hochvakuum) F. 198—200°. (Helv. chim. Acta 29. 1128—32. 1/8. 1946. Zürich, ETH., Organ.-chem. Labor.)

HANSON. 950

**Dale Goldsmith und Max Tishler**, *Die Synthese von dl-Methionin*. dl-Methionin (I) wird durch Alkylierung von Acetamidomalonsäureäthylester (II) mit 2-Methylmercaptoäthylchlorid (III) in tert. Butanol u. anschließender Hydrolyse u. Decarboxylierung in Ausbeuten von 60% erhalten. Wird die Alkylierung in absol. A. vorgenommen, beträgt die Ausbeute an reinem I 56%, die Reinigung ist hierbei jedoch schwieriger. Die Alkylierung in Isopropylalkohol ist ungünstiger; in Dioxan oder Xylol werden geringe Ausbeuten u. teerige Nebenprod. erhalten.

Versuche: *Acetamido-[2-methylmercaptoäthyl]-malonsäureäthylester*, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>NS, F. 50—52° (Ae./PAe.), Zugabe von 130 g II u. anschließend 82 g III zu 1200 cm<sup>3</sup> frisch dest. tert. Butanol, in dem 14,8 g Na unter Luftausschluß gelöst waren, Lösungsm. im Vakuum abdest., Rückstand mit absol. A. extrahieren, von Extrakten Lösungsm. im Vakuum abdest.; 171 g (Ausbeute an Rohprod.). — dl-Methionin (I), C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS, aus vorst. Rohprod. durch 6std. Kochen in verd. HCl, anschließend erneute Zugabe von verd. HCl u. 3 Std. Kochen, HCl-Lsg. im Vakuum entfernen, Rückstand in absol. A. aufnehmen u. mit Holzkohle reinigen, Pyridin zugeben u. nach 20std. Stehen bei 5° das Roh-I abfiltrieren (66,4% Ausbeute bezogen auf II); Reinigung durch Lösen in W., behandeln mit Holzkohle, teilweises Einengen der Lsg., Zugabe von A. u. Abkühlen auf 0—5°; 60,5% (Ausbeute bezogen auf II). (J. Amer. chem. Soc. 68. 144. Jan. 1946. Rahway, N. Y., Merck & Co., Inc.)

KIRSTEN. 950

**N. F. Albertson und S. Archer**, *Eine Synthese von DL-Ornithinhydrochlorid*. DL-Ornithinhydrochlorid kann in 83%ig. Ausbeute dargestellt werden, indem man Acrylnitril mit Acetamidomalonsäureäthylester zum α-Acetamido-α-carbäthoxy-γ-cyanbuttersäureäthylester kondensiert, letzteren katalyt. zum β-Acetamido-β-carbäthoxypiperidon red. u. dieses mit HCl verseift.

Versuche:  $\alpha$ -Acetamido- $\alpha$ -carbäthoxy- $\gamma$ -cyanbuttersäureäthylester (I), C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 92—94°, durch langsames Zutropfen von Acrylnitril zu einer alkoh. Lsg. von  $\alpha$ -Acetamidomalonsäureäthylester in Ggw. von Na-Alkoholat; 95% (Ausbeute). —  $\beta$ -Acetamido- $\beta$ -carbäthoxy-piperidon (II), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, oder  $\alpha$ -Acetamido- $\alpha$ -carbäthoxy- $\delta$ -aminovaleriansäureäthylester, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 138,5°, durch katalyt. Hydrierung einer alkoh. Lsg. von I bei 68° in Ggw. von RANEY-Ni u. 600 lbs.; 90%. — DL-Ornithinmonohydrochlorid, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·HCl, F. 225°, durch 4std. Kochen von II mit konz. HCl; 97,4%. — DL-Glutaminsäure, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, F. 199°, durch 6std. Kochen von I mit konz. HCl; 66%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2043—44. 15/11. 1945. Rensselaer, N. Y., Wintthrop Chem. Co. Inc.) FAUST. 950

A. N. Nesmeyanov, Über quasikomplexe metallorganische Verbindungen. Vf. vertritt die Auffassung, daß es sich bei der zuerst von BIGINELLI [1898] bei der Einw. von Acetylen auf HgCl<sub>2</sub> in konz. HCl erhaltenen Verb. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>HgCl<sub>2</sub> u. der von JENKINS (J. chem. Soc. [London] 119. [1921.] 747) hieraus mit NH<sub>3</sub> in Bzl. gewonnenen Verb. (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>HgCl<sub>2</sub> um die quasikomplexen Verbb. ClCH=CCHHgCl (trans-I; F. 124°) u. (ClCH=CH)<sub>2</sub>Hg (trans-II; F. 70°) handelt. FREIDLINA u. NOGUINA (unveröffentlicht) konnten durch Einw. von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> auf HgCl<sub>2</sub>-Dampf bei 120° auch cis-I (F. 79°) erhalten, aus dem Vf. durch Behandeln mit NH<sub>3</sub> ein fl. cis-II gewinnen konnte, welches bereits beim längeren Stehen an der Luft C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> verliert u. auch durch chlorbindende chem. Verbb. leichter C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> abspaltet als trans-II. Die Chlorierung von trans-II mit HgCl<sub>2</sub> führt zu trans-I, die von cis-II zu cis-I. Die Zuordnung der cis- u. trans-Konfiguration zu I u. II folgt aus dem chem. u. physikal. Verhalten. Bei der Einw. von JCl<sub>3</sub> auf I entstand C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>JCl<sub>3</sub>, das ebenfalls aus C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. JCl<sub>3</sub> zugänglich ist u. in Pyridin oder Alkali leicht C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> verliert. Demgegenüber entstand bei der Einw. von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> auf SbCl<sub>5</sub> bei 150° ein Gemisch aus 80% trans-Tris-[ $\beta$ -chlorvinyl]-dichlorstibin (trans-III; F. 93—94°; D<sub>4</sub><sup>100</sup> 1,7838) u. 3—4% cis-III (F. 61—62°; D<sub>4</sub><sup>100</sup> 1,7838), die mit J 1.2-Dichloräthylen, mit Br 1.2-Chlorbromäthylen u. mit Cl 1.2-Dichloräthylen bildeten. Bei der Red. mit NaHSO<sub>3</sub> werden aus III trans-(trans-IV; F. 48—49°; D<sub>4</sub><sup>100</sup> 1,7021) u. cis-Tris-[ $\beta$ -chlorvinyl]-stibin (cis-IV; Kp.<sub>3</sub> 121—122°; D<sub>4</sub><sup>15</sup> 1,8070; D<sub>4</sub><sup>100</sup> 1,7181) erhalten. III u. IV gaben analog den obigen Hg-Komplexen mit Na<sub>2</sub>S in A. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ab, IV reagierte auch mit alkoh. AgNO<sub>3</sub> zu AgC=CAg·AgNO<sub>3</sub> u. geringen Mengen [(ClCH=CH)<sub>2</sub>Sb]<sub>2</sub>·AgNO<sub>3</sub>. Wird die Rk. zwischen C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. SbCl<sub>5</sub> bei n. Temp. durchgeführt, so entstand Bis-[ $\beta$ -chlorvinyl]-trichlorstibin (V; F. 52°; D<sub>4</sub><sup>100</sup> 1,9329), das wahrscheinlich trans-Konfiguration besitzt u. mit SO<sub>2</sub> Bis-[ $\beta$ -chlorvinyl]-sulfon bildete. V lieferte mit Sb über Bis-[ $\beta$ -chlorvinyl]-chlorstibin (Kp.<sub>2</sub> 113—115°) [ $\beta$ -Chlorvinyl]-dichlorstibin (Kp.<sub>115</sub> 102 bis 105°; D<sub>4</sub><sup>30</sup> 2,1486), die beide bei der Dest. im Vakuum bereits langsam C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> verlieren u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SbCl<sub>5</sub> bilden. Bei der Pyrolyse von trans- u. cis-IV bei 200—250° entstanden unter Radikalbildung neben C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 1.4-Dichlorbutadien-(1,3) u. 1.2-Dichloräthylen aus trans-IV auch trans-I u. aus cis-IV cis-I. Aus den Verss. schließt Vf., daß I u. II keine echten Komplexe sind; es werden zum Teil auch ionogene Resonanzformen gebildet (z. B. aus I Cl<sup>-</sup>CH=CHHgCl<sup>+</sup> [I']), in denen das C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> prakt. ungebunden ist. Diese Formen sind für die leichte Abspaltbarkeit von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> verantwortlich. Diese Ansicht findet eine gewisse Bestätigung im RAMAN-Spekt. von I, in dem die Banden für eine Doppelbindung (~ 1600 cm<sup>-1</sup>) u. Dreifachbindung (~ 1900 cm<sup>-1</sup>) fehlen, dafür aber eine intermediäre Bande bei 1770 cm<sup>-1</sup> auftritt. Ferner ergaben die Dipolmomente gewisse Aufschlüsse: für trans-I wurden 1,34 D berechnet u. 1,64 D gefunden; für cis-I 4,03 D berechnet u. 2,75 gefunden. Hieraus berechnet sich der ionogene Anteil (I'-Form) am Resonanzsyst. bei trans-I auf 14%, bei cis-I von 30%. Diese Ergebnisse werden eingehend diskutiert u. mit anderen organ. Komplexverbb. verglichen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 569—74. Nov./Dez. 1946. Moskau, Acad. de Sci. de l'U. R. S. S., Inst. de chim. org.)

LEHWALD. 980

Herbert H. Anderson, Phosphorchlorthiocyanat und -chlorthiocyanat. Siliciummethoxythiocyanat. (Vgl. C. 1946. II. 194.) Siliciumtrimethoxythiocyanat, Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·SCN, Kp. 170,5°; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,134; D<sub>4</sub><sup>30</sup> 1,119; n<sub>D</sub><sup>20</sup> (weißes Licht) 1,4426; Dampfdruck log p = 9,48821—2931/T; Verdampfungswärme ( $\lambda$ ) 13,400 cal.; durch langsames Hinzufügen von 32 g Methanol zu 124 g Si(SCN)<sub>4</sub> bei 145° (heftige Rk.) u. Dest.; 30 g (Ausbeute). — Phosphordichlorthiocyanat (I), PCl<sub>2</sub>(SCN), F. — 76°, Kp. 148° (Zers.), Kp.<sub>45</sub> 80—81°, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,546; D<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,529; log p 9,42681—2756,6/T;  $\lambda$  12,600 cal.; durch sehr langsames Eintragen von 165 g AgSCN in 127 cm<sup>3</sup> PCl<sub>3</sub>, 1std. Erhitzen mit 5 g Aktivkohle u. Dest. bei 48 mm (metallfreie Apparatur; in Ggw. einer Cuspirale sinkt die Ausbeute auf 0,04 Mol u. II zers. sich); 0,15 Mol (Ausbeute);



daneben fl. *Phosphortriäthiocyanat* (II); 0,08 Mol; u. dessen Zers.-Prod. (schwarze Masse), 60%. I hydrolysiert rasch (wie  $\text{PCl}_3$ ) u. zers. sich bei 148° unter Bldg. von  $\text{PCl}_3$  u. II (zu etwa 1%/Min.). — *Phosphorchlordiisocyanat* (III),  $\text{PCl}(\text{NCO})_2$ , F. — 50°, Kp. 134,6°, Kp.<sub>50</sub> 67—68°;  $D_4^{20}$  1,505;  $D_4^{25}$  1,497;  $\log p = 8,87981 - 2445,2/T$ ;  $\lambda$  11,200 cal.; durch Eintragen von 200 g  $\text{AgNCO}$  (während 1 Std.) in die Mischung von 90 cm<sup>3</sup>  $\text{PCl}_3$  u. 125 cm<sup>3</sup> absol. Bzl. u. Dest. bei 107 mm (neben IV); 0,056 Mol *Phosphordichlorisocyanat* (IV),  $\text{PCl}_2(\text{NCO})$ , Kp. 104,4°; 0,033 Mol bei der vorst. Darst.; bzw. bei der Zers. von III (in 1 Std. bei 135° etwa zu 80%) neben *Phosphortriisocyanat*,  $\text{P}(\text{NCO})_3$ , Kp. 169,3°. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2176 bis 2177. Dez. 1945. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Chem. Labor.)

F. J. MEYER. 980

**Robert N. Meals**, *Die Alkylierung von Triäthylsilan*. Triäthylsilan (I) reagiert mit Butyl-Li glatt zu *Butyltriäthylsilan* u. LiH. Diäthyläther ist dafür ein gutes Rk.-Medium, während niedrig sd. PAe. die Rk. verhindert oder nicht katalysiert. Offenbar bildet sich das Hydrid auch bei anderen bekannten Rkk. als Zwischenprod., so z. B. bei der Rk. von I mit W. in Ggw. von Alkalien, mit A. in Ggw. von Li-Äthoxyd u. mit  $\text{NH}_3$  u. Aminen in Ggw. von Li-Amiden. Es scheint möglich, daß die Hydride dann mit akt. H des Lösungsm. zur Base u. H<sub>2</sub> weiterreagieren.

Versuche: *Triäthylsilan* (I), Kp.<sub>755</sub> 109°, aus Äthylchlorosilan u. Überschluß von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ ;  $D_4^{26,5}$  0,744;  $n_D^{25}$  1,0492; 50—55% (Ausbeute). — *Äthylchlorosilan*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Si}$ , Kp.<sub>767</sub> 75,4°, a) Einw. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  auf Cu-Si bei 300°. 100%. b) Aus Trichlorosilan u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ . — *Butyltriäthylsilan*, Kp. 190—192°, aus n-Butyl-Li in Ae. u. I,  $D_4^{27,6}$  0,777;  $n_D^{27,6}$  1,4308; 58%. — *Propyltriäthylsilan*, Kp.<sub>79,0,4</sub> 172,4—172,8°, a) aus I u. n-Propyl-Li in PAe., nach 47 Std. am Rückfluß 0%, b) mit Li-Verb. in Ae. 22 Std. am Rückfluß; 74,5%. — *Phenyltriäthylsilan*, Kp.<sub>762</sub> 236,5°, aus I u. Phenyl-Li in Ae., 81%. — *Äthoxytriäthylsilan*, Kp. 154—155°, aus I u. absol. A. unter Erhitzen 3 Std., 74%. — I reagiert nicht mit Li-Acetat in Eisessig, mit Li in tert.-Butanol oder mit n-Butyl-Na in PÄther (Kp. 35—55°). (J. Amer. chem. Soc. 68. 1880—81. 17/10. 1946. Schenectady, N. Y., General Electric Co.)

R. PANKOW. 980

**L. H. Sommer, G. M. Goldberg, E. Dorfman und F. C. Whitmore**,  *$\beta$ -Eliminierungen von Silicium*. 5. Mitt. über *Organosiliciumverbindungen*. (3. vgl. C. 1947. 1364; 4. vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 488).  $\beta$ -Chloräthyltrichlorosilan (I) reagiert mit 3 Molen  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  in Ae. unter Ersatz der Si-gebundenen Cl-Atome durch  $\text{CH}_3$  (prakt. keine Gasentwicklung). Weiterer  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ -Zusatz führt zur Bldg. von *Tetramethylsilan*, Kp. 26°,  $n_D^{20}$  1,3587, 55% (Ausbeute) u.  $\text{C}_2\text{H}_4$  (*Dibromid*, Kp. 112,5°,  $n_D^{20}$  1,5378). Analog entsteht aus I u. überschüssigem  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  *Tetraäthylsilan*, Kp. 153°,  $n_D^{20}$  1,4278, 50%, neben  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 50%ig. wss. NaOH wirkt bei Raumtemp. heftig auf I (in Ae.) ein, wobei  $\text{C}_2\text{H}_4$  u. *SiO<sub>2</sub>-Gel* entsteht. Analog aus  $\beta$ -Chlor-n-propyltrichlorosilan *Propylen* (*Dibromid*, Kp. 141°,  $n_D^{20}$  1,5203). Durch Rk. von I (in Ae.) mit W. u. 2std. Erhitzen des Prod. auf 170—180° wurde  $\beta$ -Chloräthylsilicon,  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_{15}\text{ClSi})_x$ , 80% erhalten, aus dem mit verd. wss. NaOH wieder  $\text{C}_2\text{H}_4$  abgespalten wird. Vorst. Rkk. werden von Vf. als  $\beta$ -Eliminierungen gedeutet u. mögliche Mechanismen diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1083—85. 18/6. 1946. Pennsylvania, State Coll., School of Chem. and Phys.)

G. PRACEJUS. 980

**P. A. Di Giorgio, W. A. Strong, L. H. Sommer und F. C. Whitmore**, *Darstellung von Triäthylchlorosilan aus Äthylorthosilicat*. 6. Mitt. über *Organosiliciumverbindungen*. (5. vgl. vorst. Ref.) Durch Einw. von 3 Äquivalenten  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  auf Äthylorthosilicat bildete sich *Triäthyläthoxysilan*, das durch saure Hydrolyse in *Hexaäthyldisiloxan* (I) übergeführt wurde. Bei Zugabe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zur Lsg. des I in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bildet sich reines *Triäthylchlorosilan*.

Versuche: *Hexaäthyldisiloxan*, Kp.<sub>734</sub> 233°, aus Äthylorthosilicat u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  in Ae.,  $n_D^{20}$  1,4340; 60% (Ausbeute). — *Triäthylchlorosilan*,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClSi}$ , Kp.<sub>735</sub> 144°, aus vorst. Verb. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $n_D^{20}$  1,4314,  $D_4^{20}$  0,8967; 86%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1380. 19/7. 1946.)

ROCH. 980

**L. H. Sommer, D. L. Bailey, W. A. Strong und F. C. Whitmore**, *Neue  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chloralkylsilane*. Weitere Untersuchungen des  $\alpha$ -Siliciumeffektes. 7. Mitt. über *Organosiliciumverbindungen*. (6. vgl. vorst. Ref.) Sieben neue Chloralkylsilane sind dargestellt worden, nämlich monochlorierte Triäthylchlor- u. Triäthylfluorsilane. Aus den  $\alpha$ -C-Cl-Verbb. lassen sich neue *Neosiliciumchloride* (Chloride, bei welchen das Si mit 4 C verbunden ist) darstellen. — Diese Verbb. dienen Verss. über den Einfl. des Si auf die sek. Cl-C-Gruppe ( $\alpha$ -Si-Effekt). Sie liefern einen Beweis für die starke Elektronegativität der Neosilicongruppen. — Das  $\alpha$ -Chloräthyläthylsilanol

stellt das erste stabile Chloralkylsilanol dar, das nicht sofort innermol. W. abspaltet. — Die  $\beta$ -C-Cl-Verbb. gehen unter  $\beta$ -Zerfall in Äthylen über bei Titration mit 0,2 n-Alkali.

Versuche:  $\alpha$ -Chloräthyl-diäthylchlorosilan (I), C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>Si, Kp.<sub>200</sub> 134°, Kp.<sub>760</sub> 182°, aus Triäthylchlorosilan mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Ggw. von Benzoylperoxyd in 4 Std. am Rückfluß unter Entweichen von SO<sub>2</sub> u. HCl; D.<sup>20</sup> 1,0401; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4561. —  $\beta$ -Chloräthyl-diäthylchlorosilan (II), C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>Si, Kp.<sub>200</sub> 153°, Kp.<sub>760</sub> 201°, wie vorst. Verb.; D.<sup>20</sup> 1,0552; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4636. —  $\alpha$ -Chloräthyl-diäthylfluorsilan (III), C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>ClF<sub>2</sub>Si, Kp.<sub>200</sub> 107°, Kp.<sub>760</sub> 152°, wie vorst. Verb. aus Triäthylfluorsilan, D.<sup>20</sup> 9,500; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4208. —  $\beta$ -Chloräthyl-diäthylfluorsilan (IV), C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>ClF<sub>2</sub>Si, Kp.<sub>200</sub> 126°, Kp.<sub>760</sub> 171°, wie vorst. Verb., D.<sub>20</sub> 1,0100; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4277. — Titration der Verbb. I—IV in CH<sub>3</sub>OH durch Zugabe eines Alkaliüberschusses u. Rücktitration mit Standardsäure zeigt, daß  $\alpha$ -C—Cl nicht angegriffen wird,  $\beta$ -C—Cl aber zu 98% gespalten wird. —  $\alpha$ -Chlor-äthyl-diäthylsilanol (V), C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>ClSiOH, Kp.<sub>200</sub> 150°, Kp.<sub>760</sub> 195°, aus I oder III mit verd. Alkali, D.<sup>20</sup> 1,0238; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4607; 84% (Ausbeute) aus I; 82% aus III. —  $\alpha$ -Chlor-äthylmethyl-diäthylsilan (VI), C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>ClSi, Kp.<sub>200</sub> 125°, Kp.<sub>760</sub> 172°, aus I u. CH<sub>3</sub>MgBr in Ae., nach Zusammengeben 4 Std. am Rückfluß; D.<sup>20</sup> 0,9036; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4452; 87%, bezogen auf Chlorsilan. —  $\alpha$ -Chloräthyl-diäthylphenylsilan (VII), Kp.<sub>200</sub> 219°, Kp.<sub>760</sub> 274°, aus I u. CH<sub>3</sub>MgBr, nach dem Zusammengeben 3 Std. am Rückfluß; D.<sup>20</sup> 1,0109; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5229; 52%. Als Nebenprodd. V u. Biphenyl. — Der  $\alpha$ -Siliciumeffekt ist auf folgendem Wege untersucht worden: Aliquote Anteile von Rk.-Mischungen der Verbb. V, VI u. VII mit Na-Äthoxyd in A., bzw. KOH in A. oder KOH in 50%ig. A. oder 50%ig. A. werden mit Standardsäure titriert, um die Reagenskonz. zu best.; nach Behandlung am Rückfluß werden die Rk.-Prodd. mit Standardsäure titriert. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1881—83. 17/10. 1946.)

R. PANKOW. 980

Robert O. Sauer, *Derivate der Methylchlorosilane*. 3. Mitt. *n*-Butyläther. (2. vgl. C. 1947. 2; 4. vgl. C. 1947. 1364.) Bei Einw. von 1 Mol wasserfreiem *n*-Butanol (I) auf 1 Mol Dimethyldichlorsilan (II) entsteht hauptsächlich *Dimethyl-n-butoxychlorosilan* (III) neben geringen Mengen *Dimethyl-di-[n-butoxy]-silan* (IV). Bei Anwendung überschüssiger Mengen I auf II u. Methyltrichlorsilan (V) entsteht neben IV u. *Methyltri-[n-butoxy]-silan* (VI) noch *Tetramethyl-1.3-di-[n-butoxy]-disiloxan* (VII) u. *Hexamethyl-1.5-di-[n-butoxy]-trisiloxan* (VIII). Beim Versetzen von IV mit W. u. I bildet sich ebenfalls VII u. VIII.

Versuche: *Dimethyl-n-butoxychlorosilan* (III), C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>OClSi, Kp.<sub>760</sub> 142°, Zugabe von 1 Mol I innerhalb 2 Std. zu 1 Mol sd. II, weitere 1,5 Std. am Rückfluß kochen (Badtemp. 136°), 61% (Ausbeute); daneben 15 g IV. — *Umsatz von I mit II u. V*: zu 3,82 kg II u. 0,33 kg V wird während 8 Std. 5,8 kg I zugefügt, nach Abdest. von überschüssigem I Abtrennung folgender Fraktionen: *Fraktion A*, Kp. 184—190°; 4,05 kg; *Fraktion B*, Kp. 190—217°; 0,17 kg; *Fraktion C*, Kp. 217—240°; 0,53 kg; *Fraktion D*, 240—325°; 0,61 kg. — *Dimethyl-di-[n-butoxy]-silan* (IV), C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Si, Kp.<sub>760</sub> 186—188°, Kp.<sub>10</sub> 75°, aus *Fraktion A*; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4035, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4058; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> (Vakuum) 0,8434; 67% (bezogen auf eingesetztes II). Bei Einw. von 1 Mol Benzoylchlorid auf 0,5 Mol IV in Ggw. von Chinolinphosphat entsteht II (80%) u. *n*-Butylbenzoat, Kp. 243—250°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5000; 80%. — *Tetramethyl-1.3-di-[n-butoxy]-disiloxan* (VII), C<sub>12</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, Kp.<sub>760</sub> 224,5—225,5°, Kp.<sub>10</sub> 99—100°, durch fraktionierte Dest. von *Fraktion C* nach 9monatigem Stehen, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4051, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> (Vakuum) 0,8733; 128,7 g. — *Methyltri-[n-butoxy]-silan* (VI), C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>Si, Kp.<sub>10</sub> 115°, wie VII aus *Fraktion C*; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4106, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> (Vakuum) 0,8775; 25 g. — *Hexamethyl-1.5-di-[n-butoxy]-trisiloxan* (VIII), C<sub>14</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>, Kp.<sub>10</sub> 125°, wie VII aus *Fraktion C*; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4053; 6,3 g. Auch durch Einw. von dest. W., Dioxan u. I auf IV, 2 Tage stehen im Dunkeln, Kp.<sub>10</sub> 124—125°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4053; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> (Vakuum) 0,8932; 2,6%; neben *Tetramethyl-1.3-di-[n-butoxy]-disiloxan* (VII); 4,9%. Beim Reinigen von VIII durch Dest. wurde wahrscheinlich *Hexamethylcyclotrisiloxan* (weiße Kristalle im Kühler) gefunden. (J. Amer. chem. Soc. 68. 138—39. Jan. 1946. Schenectady, N. Y., Gen. Electric Co.)

KIRSTEN. 980

L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, G. T. Kerr und F. C. Whitmore, *Trialkylsilylsulfate*. *Trialkylsilylsulfate* (I) werden durch Einw. von rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf Hexaalkyldisiloxane (II) in guten Ausbeuten erhalten. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt bedeutende niedrigere Ausbeuten. Die I rauchen an der Luft u. bilden mit W. die Ausgangs-II zurück.

Versuche: *Trimethylsilylsulfat* (III), C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>SSi<sub>2</sub>, F. 56—58°, Einw. von Hexamethyldisiloxan (IV) auf rauchende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20% SO<sub>3</sub>) unter Kühlung u. Rühren, Extraktion mit trockenem Pentan, nach Abdest. des Pentans u. Kühlung



bilden sich weiße Kristalle, aus der  $H_2SO_4$ -Schicht konnte durch W. 26% des eingesetzten IV zurückgewonnen werden; 69% (Ausbeute bezogen auf das nicht zurückgewonnene IV). — *Triäthylsilylsulfat*,  $C_{12}H_{30}O_4SSi_2$ , Kp.<sub>12</sub> 170°, Darst. wie III,  $n_D^{20}$  1,4442. (J. Amer. chem. Soc. 68. 156. Jan. 1946. Pennsylvania State College, Dep. of Chem.)

KIRSTEN. 980

**Donald F. Peppard, Weldon G. Brown und Warren C. Johnson, Umesterungsreaktionen von Alkylsilicaten.** Umesterungsrkk. zwischen Alkylsilicaten einerseits u. Alkylboraten u. Carbonsäureestern andererseits sowie von Alkylsilicaten untereinander werden durch Katalysatoren wie  $AlCl_3$  (VII),  $Al(OC_2H_5)_3$  (V),  $Sb(OC_2H_5)_3$  (VIII) u. anderen ermöglicht. Unter Gleichgewichtsbedingungen werden gemischte Ester in nahezu theor. Ausbeuten erhalten, jedoch kann die Rk. in den meisten Fällen durch kontinuierliche oder zeitweilige Entnahme der flüchtigen Prodd. zu Ende geführt werden. Die Rk.-Fähigkeit von Carbonsäureestern ist dabei sehr unterschiedlich. Vers., die Vinyloxygruppe durch einen derartigen Prozeß an Si anzufügen, führten nicht zum Erfolg.

Versuche:  $4\frac{1}{2}$ std. Kochen von je 0,3 Mol Äthyl-o-silicat (I) u. n-Butyl-o-silicat (II) bei Ggw. von 0,03 Mol  $Mg[Al(OC_2H_5)_2]_2$  (X) ergab: I, Kp. 77,0—77,5°,  $n_D^{20}$  1,3837, 0,027 Mol (Ausbeute).  $Si(OC_2H_5)_2(OC_4H_9)$ , Kp. 102,0—102,5°,  $n_D^{20}$  1,3934, 0,125 Mol.  $Si(OC_2H_5)_2(OC_6H_{13})_2$ , Kp. 128,0—128,5°,  $n_D^{20}$  1,4010, 0,197 Mol.  $Si(OC_2H_5)(OC_4H_9)_2$ , Kp. 150—150,5°,  $n_D^{20}$  1,4075, 0,126 Mol. II, Kp.<sub>3</sub> 141,0—142,0°.  $n_D^{20}$  1,4131, 0,025 Mol. — Bei der gleichen Rk. mit je 0,5 Mol I u. Äthyl-o-silicat (III) wurden erhalten: I, Kp. 76,5—77°,  $n_D^{20}$  1,3834, 0,047 Mol.  $Si(OC_2H_5)_2(OC_4H_9)$ , Kp. 92,5—93°,  $n_D^{20}$  1,3976, 0,231 Mol.  $Si(OC_2H_5)_2(OC_6H_{13})_2$ , Kp. 107,0—107,5°,  $n_D^{20}$  1,4097, 0,342 Mol.  $Si(OC_2H_5)(OC_4H_9)_2$ , Kp. 120,5—121°,  $n_D^{20}$  1,4233, 0,214 Mol. III, Kp. 132,0—132,5°,  $n_D^{20}$  1,4336, 0,37 Mol. — Bei der gleichen Rk. zur Darst. von gemischten Methylallylsilicaten reagierte die kalte Mischung bei der Aufarbeitung mit verd. HCl unter Bldg. eines Gels. — *Äthylacetat* (IV), aus Amylacetat u. I durch  $6\frac{1}{2}$ std. Kochen unter period. Abdest. des Prod.; theor. Ausbeute; nicht reproduzierbar. — Umesterung mit Katalysatoren (0,03 Mol), Aluminiumäthylat (V) noch etwas alkoholflecht. Die Ausbeuten beziehen sich auf den leichtflüchtigsten isolierten Ester: I u. n-Butylacetat (VI) (1:1 Mol) mit V, 5,5 Std. Kochen, 99%; mit  $AlCl_3$  (VII) 2,5 Std. 98%; mit  $Sb(OC_2H_5)_3$  (VIII) 8 Std., 75%. Methyl-o-silicat (IX) u. IV (1:1) mit V, 5 Std., 90%; (1:2) 6 Std. 95%; (1:5) 3 Std. 50%; (1:5) mit VII, 2 Std. 42%; 10 Std. 55%; 15 Std. 58%. IX u. VI (1:4) mit V, 6 Std., 95%; (1:6) mit VII, 5,5 Std., 98%. IX u. Äthylacetat (1:2) mit V, 6,5 Std., 98%. IX u. Äthylformiat (1:2) mit V, 4 Std., 70%; mit VII 5 Std., 73%; 7 Std., 87%; (1:4,4) 10 Std., 98%. IX u. Äthyl-n-butytrat (1:4) mit V, 15 Std., 47%. IX u. Äthylcarbonat (1:1) mit X 4 Std., 27%. *Methyläthylcarbonat*. III u. IV (1:5) mit V, 6 Std., 95%. II u. VIII (1:1,3) ohne Katalysator, 2,5 Std., 84%. n-Butylborat (XI) u. IX (1:1,5) mit X, 5,5 Std., 96%. Methylborat u. VI (1:3) mit X, 2 Std. 87%. XI u. Methyl-n-butytrat (1:3) mit X, 6,5 Std., 32%. XI u. VIII (1:1) ohne Katalysator, 1 Std., 90%. — IX u. Vinylacetat (1:1) mit V in Nitrobzl., 4 Std., theor. Ausbeute Methylacetat; Destillate des Rückstandes entfärbten Br-Lsg. nicht. (J. Amer. chem. Soc. 68. 77—79. Jan. 1946. Chicago, Ill., Univ., George Herbert Jones Labor.)

Lortz. 980

**Winton Patnode und F. C. Schmidt, Di-[trimethylsilyl]-sulfat und Bleitrimethylsilanolat.** *Di-[trimethylsilyl]-sulfat*,  $[(CH_3)_3Si]SO_4$ , F. 45—46°, durch Zutropfen von 9,8 g  $H_2SO_4$  zu 23,8 g  $(CH_3)_3SiCl$  unter Rühren u. HCl-Entw. u. Dest. bei 87—90°/4 mm; wird durch W. in *Hexamethyldisiloxan* u.  $H_2SO_4$  hydrolysiert. *Bleitrimethylsilanolat*,  $[(CH_3)_3SiO]_2Pb$ , durch zweitägiges Schütteln von 1 g PbO u. 25 cm<sup>3</sup>  $(CH_3)_3SiOH$  u. Eindampfen des Filtrats; lösl. in Ae., absol. A. u. Toluol; wird durch verd.  $H_2SO_4$  hydrolysiert. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2272—73. Dez. 1945. Schenectady, N. Y., Gen. Electric. Co., Res. Labor.)

LEHWALD. 980

**P. Rumpf, Untersuchungen über Organometallverbindungen.** 4. Mitt. *Einige Äthyl- und Phenylquecksilbersalze.* (3. vgl. C. 1943. II. 1454.) Aus dem l. c. beschriebenen Gemisch von Äthyl-HgBr u. Äthyl-HgCl wird durch Doppelzers. mit  $AgNO_3$  u. HJ *Äthyl-HgJ* u. hieraus mit  $AgNO_3$  *Äthyl-Hg-Nitrat* erhalten. *Bis-[äthyl-Hg]-hydrogenphosphat* entstand aus dem Äthyl-HgJ über *Äthyl-HgOH*. Ferner wurden durch Mercurierung von Bzl. u. anschließende Fällung mit  $Cl^-$ ,  $J^-$  u.  $Br^-$  die *Phenyl-Hg-Halogenide* u. hieraus das *Phenyl-Hg-Nitrat*, -*Acetat* u. -*Hydroxyd* erhalten.

Versuche: *Äthylquecksilberjodid*, F. 185—186°, durch Einw. von  $AgNO_3$  auf eine sd. alkoh. Lsg. von Äthyl-HgCl u. Äthyl-HgBr u. Fällen mit überschüssiger

verd. HJ; aus A. glänzende Lamellen; 90% (Ausbeute). — *Äthylquecksilberniträt*, F. ca. 87°, durch 2std. Erwärmen von vorst. Verb. u. AgNO<sub>3</sub> in wss. A., Verdünnen mit W., Abdest. des A. u. Füllen mit Petroläther. — *Bis-äthylmercuri-hydrogenphosphat*, C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>HgP, F. 176° (absol. A.), durch 1/4std. Kochen von Äthyl-HgBr u. Äthyl-HgJ in CH<sub>3</sub>OH mit 40%ig. methanol. KOH, Filtrieren in der Hitze, Verdünnen mit W., Abdest. des CH<sub>3</sub>OH, Einengen, Aufnehmen des abfiltrierten Äthyl-HgOH in absol. Pyridin, Stehen, Abdekantieren, Abdampfen, Aufnehmen in A., Zufügen von alkoh. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. Stehen; 75%. — Die Phenyl-Hg-Halogenide entstehen in bis zu 55%ig. Ausbeuten aus (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg u. Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> oder J<sup>-</sup>. — *Phenyl-Hg-Niträt*, F. ~ 180°, durch doppelte Zers. mit AgNO<sub>3</sub> in Bzl./A. (vgl. l. c.). — *Phenyl-Hg-Acetat*, F. 148—150°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 550—52. Nov./Dez. 1944. Paris, Inst. de Chem., Labor. de Perfectionnement.) LEHWALD. 980

C. S. Marvel, C. E. Adams und Rayner S. Johnson, *Die Reaktion von Natrium-1-dodecansulfinit mit Mercurichlorid*. Na-1-dodecansulfinit (I) reagiert mit HgCl<sub>2</sub> in sd. wss. Lsg. zu 1-Dodecylmercurichlorid (II). — I, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>SNa, nach ALLEN (C. 1943. II. 2234); 74% (Ausbeute). — II, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>HgCl, F. 113—113,5° (A.), durch Zufügen von I zu einer sd. wss. Lsg. von HgCl<sub>2</sub> unter Rühren, 2std. Kochen u. Extrahieren des abfiltrierten u. getrockneten Nd. mit sd. Bzl.; 49,3%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2735. Dez. 1946. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

LEHWALD. 980

M. N. Dvornikoff, D. G. Sheets und F. B. Zienty, *Hexachlorbenzol aus Phthalsäureanhydrid*. Bei der Chlorierung von Phthalsäureanhydrid bei 170—265° in Ggw. von FeCl<sub>3</sub> wird eine größere Gewichtszunahme beobachtet, als der Bldg. des entsprechenden Tetrachlorderiv. entspricht. Während CO<sub>2</sub> u. Phosgen bei der weiteren Chlorierung entwickelt wird, erhält man Hexachlorbenzol in 95%ig. Rohausbeute.

Versuche: *Hexachlorbenzol*, C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>, F. 226—227,5°, aus Phthalsäureanhydrid durch Chlorierung in Ggw. von FeCl<sub>3</sub>, beginnend bei 170°, dann während 90 Std. auf 265° steigend u. bei dieser Temp. weitere 50 Stunden. Nach Zugabe von 2% CaO wird dest., Kristalle aus Chlf.; 79% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 68. 142. Jan. 1946. St. Louis, Mo., Monsanto Chem. Co.) FAUST. 1010

J. V. Karabinos, K. T. Serijan und L. C. Gibbons, *o- und p-Diäthylbenzole*. Aus o- bzw. p-Bromäthylbenzol werden nach GRIGNARD-Rk. mit Diäthylsulfat die o- bzw. p-Diäthylbenzole in 49 bzw. 58% Ausbeute erhalten; aus o- bzw. p-Chloräthylbenzol u. Äthylbromid entstehen sie nach WURTZ-FITTING zu 25 bzw. 16% (zur Meth. L. C. GIBBONS u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1130).

Versuche: Die nachst. physikal. Konstanten wurden nach Fraktionierung der Verb. über eine Kolonne mit 40 theoret. Böden erhalten. Äthylbenzole: *o-Chlor-*, F. —82,72°, Kp. 179°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5219 (→ *o-Chlorbenzoesäure*, F. 139—140°) (mit KMnO<sub>4</sub>). — *p-Chlor-*, F. 62,63°, Kp. 184,5°, D.<sup>20</sup> 1,0454, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5179 (→ *p-Chlorbenzoesäure*, F. 238—239°). — *o-Brom-*, F. 67,46°, Kp. 199,5°, D.<sup>20</sup> 1,3582, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5492 (→ *o-Brombenzoesäure*, F. 148—149°). — *p-Brom-*, F. 44,16°, Kp. 203,5°, D.<sup>20</sup> 1,3422, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5448 (→ *p-Brombenzoesäure*, F. 253—254°). — *o-Diäthylbenzol*, F. —32,07°, Kp. 183,5°, D.<sup>20</sup> 0,8790, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5034. — *p-Diäthylbenzol*, F. —42,95°, Kp. 183,8°, D.<sup>20</sup> 0,8620, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4950. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2107—08. 17/10. 1946. Cleveland, Ohio, Nat. Advisory Committee for Aeronautics, Aircraft Engine Res. Labor.) F. J. MEYER. 1010

Gertrude Vermillion und Martha A. Hill, *Die katalytische Isopropylierung von o-Dichlorbenzol*. Durch Isopropylierung von Bzl., Chlorbenzol (I) u. o-Dichlorbenzol (II) mit Isopropanol (III) in Ggw. von BF<sub>3</sub> u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> werden Mono- u. Diisopropyl-deriv. erhalten, unter denen das 3,4-Dichlorcumol (1,2-Dichlor-4-isopropylbenzol; IV) bisher nicht bekannt war.

Versuche: Aus 2 Molen Bzl. (thiophenfrei), 1 Mol III (Kp.<sub>761</sub> 81,8—82,3°), gesätt. mit BF<sub>3</sub> u. mit 0,2 Mol P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> versetzt, werden nach 4 Std. bei 75—85° 50% (Ausbeute) Isopropylbenzol u. 14% Diisopropylbenzol erhalten. — *Chlorcumol* entsteht ebenso bei 100—110° aus I (Kp.<sub>759</sub> 131,0—131,7°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5246), 25%. — *1,2-Dichlor-4-isopropylbenzol (IV)*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>; Kp.<sub>100</sub> 159—161°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5336; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1646; Darst. wie oben, bei 150—160°, aus II (Kp.<sub>763</sub> 175,0—177,5°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5513), 53%. — *3,4-Dichlorbenzoesäure*, F. 203—204°, aus IV mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2209. Dez. 1945. New Brunswick, N. J., Rutgers Univ., Coll. for Women, Dep. of Chem.) F. J. MEYER. 1010

A. Newton, *Polyisopropylbenzole*. 2. Mitt. Nitro- und Aminoderivate. (1. vgl. C. 1945. II. 1469.) Die Nitrierung von Polyisopropylbenzolen verläuft nach 3 ver-



schied. Arten: 1) Rkk., bei denen das Hauptprod. durch Austausch einer NO<sub>2</sub>-gegen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-Gruppe erfolgt: Aus 1.4-Diisopropylbenzol u. Acetylnitrat ent-standen 4-Nitroisopropylbenzol u. 2-Nitro-1.4-diisopropylbenzol (1,44:1; bei 0° 4,78:1), aus Tetraisopropylbenzol entstanden bei 45° 15% 3-Nitro-1.2.4.5-tetraisopropylbenzol + 83% 5-Nitro-1.2.4-triisopropylbenzol (Ib), bei 80° nur letzteres, u. 5-Amino-1.2.4-triisopropylbenzol (II) ergab nur 6-Nitro-4-amino-1.3-diisopropylbenzol (III). 2) Rkk., bei denen kein Austausch stattfindet: Aus 1.2.4-Triisopropylbenzol entstand 5-Nitro-1.2.4-triisopropylbenzol (Ia) u. aus 2-Amino-1.4-diisopropylbenzol 6-Nitro-2-amino-1.4-diisopropylbenzol. — 3) Rkk., bei denen kein Paar Isopropylgruppen in p-Stellung zueinander stehen u. bei denen ebenfalls keine Isopropylsubstitution stattfindet: Die Mononitrierung 1.3-Di- u. 1.3.5-Triisopropylbenzol, die Dinitrierung des ersteren u. Trinitrierung des letzteren, sowie die Nitrierung von 4-Amino-1.3-di- u. 2-Amino-1.3.5-triisopropylbenzol. — Tetraiso-propylbenzochinon entstand durch Oxydation von 3-Amino-1.2.4.5-tetraisopropylbenzol, Oxydation von 2-Nitro-, 4-Nitro-, 4.6-Dinitro-1.3-diisopropyl- u. 2-Nitro-1.4-diisopropylbenzol führte zu Säuren, deren Methyl- u. Äthylester dargestellt wurden. Aus Ia u. Ib konnte kein definitives Oxydationsprod. erhalten werden, die Struktur von Ib wurde aber durch Umwandlung in II u. Nitrierung zu III sichergestellt. Ia u. Ib ergaben bei Red. das gleiche Amin II.

Versuche (FF. korr.): Mononitrierung erfolgt durch Zufügen von 1—2 Mol überschüssiger 96%ig. HNO<sub>3</sub> zum Polyisopropylbenzol in Acetanhydrid + Essig-säure bei 45—50°, 24std. Stehen, Verdünnen, Zufügen von PAe. u. Vakuumdestillation. — Oxydation der Nitroverb. erfolgte durch 10std. Erhitzen mit 70%ig. HNO<sub>3</sub> + wenig W. bei 180° u. Veresterung (Ausbeuten 50—60% für Mono- u. 13% für Dinitroderiv.). — Reduktion fand in Isopropanol über RANEX-Ni bei 100°/1200 lbs./sq. in. in 4—10 Std. statt. — Nitrierung der Amine erfolgte in 98%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 70%ig. HNO<sub>3</sub> (1:1,1) bei 5—10°, Gießen in Eis, Abfiltrieren, Ausschütteln mit 2%ig. NH<sub>3</sub> u. mit Bzl. u. Abdampfen der benzol. Schicht. — 1.3-Diisopropylbenzolderivate: 2-Nitro-, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, aus 1.3-Diisopropylbenzol (IV) in 1 Std.; D.<sup>20</sup> 1,0243; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5161; 25% (Ausbeute); gibt bei Oxydation u. Methylierung 2-Nitro-iso-phthalsäuredimethylester, F. 135,3—135,9°. — 4-Nitro-, bei vorst. Rk.; D.<sup>20</sup> 1,0387; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5308; 74%; gibt bei Oxydation u. Methylierung 4-Nitro-iso-phthalsäuredimethylester, F. 86,0—86,8°. — 4.6-Dinitro- (VI), C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 76,9—77,7°, aus 18,7 g IV u. 98%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 96%ig. HNO<sub>3</sub> (8:1) bei 70° unter Rühren u. Gießen auf Eis; gelbliche Flocken aus Isopropanol; 8,2 g; gibt bei Oxydation u. Äthylierung 4.6-Dinitroisophthalsäurediäthylester, F. 124,5—125,2°. — 2-Amino-, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N, aus der Nitroverb.; D.<sup>20</sup> 0,9367; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5330; 94%. Benzoylderiv., C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>ON, F. 106,0—106,7° (Isooctan). — 4-Amino- (V), C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N, aus der Nitroverb.; D.<sup>20</sup> 0,9285; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5275; 95,8%; Öl; wird bei Stehen braun. Acetylderiv., C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>ON, F. 108,3—109°, Nadeln aus Isooctan. Benzoylderiv., C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>ON, F. 162,8 bis 163,4°; Nadeln aus Isooctan-Isopropanol. — 6-Nitro-4-amino-, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 75,3—76,1°, aus 11 g V; orangebraune Flocken aus PAe.; 6,95 g. Acetylderiv., C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 116,2—117,0°; gelbe Nadeln aus 50%ig. Essigsäure. — 4.6-Diamino-, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, F. 72,6—72,9°, a) aus vorst. Verb.; 96,9%; b) aus VI; gelbe Flocken aus PAe.; 91,4%. Diacetylderiv., C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 320,5—321,5° (unkorr.); Nadeln aus Eisessig. — 1.4-Diisopropylbenzolderivate: 2-Nitro-, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, durch Nitrierung in mehr als 6 Std. bei 30—35°; D.<sup>20</sup> 1,0267; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5177; 33,7%; gibt bei Oxydation u. Methylierung 2-Nitroterephthalsäuredimethylester, F. 72,5—73,7°. — 4-Nitroisopropylbenzol, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, bei vorst. Rk.; D.<sup>20</sup> 1,0830; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5361; 49,7%. Bei Nitrierung bei 0—6° mit 70%ig. HNO<sub>3</sub> + 98%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstanden 13,6% u. 65% der vorst. Verbindungen. — 4-Aminoisopropylbenzol, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N, aus vorst. Verb.; D.<sup>20</sup> 0,9507; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5415; 97,5%. Hydrochlorid, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N·HCl, Nadeln aus verd. HCl. Acetylderiv., F. 105,8—106,6°; glänzende Kristalle aus Isooctan. — Benzoylderiv., F. 161,4—162°; Nadeln aus Isooctan. — 2-Amino-, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N, aus der Nitroverb.; D.<sup>20</sup> 0,9315; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5293; 94,1%. Hydrochlorid, Platten aus verd. HCl. Acetylderiv., C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>ON, F. 80,8—81,5° (Isooctan); wird bei Licht rot. Benzoylderiv., C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>ON, F. 124,6—125°; Nadeln aus Isooctan-Isopropanol. — 6-Nitro-2-amino-, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 95,2—96,3°, aus 38 g vorst. Verb.; gelbe hexagonale Blättchen aus Bzl. + PAe.; 24,2 g. — 2.4-Diamino-, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, F. 77,9—78,3°, aus vorst. Verb.; bräunliche Flocken; 71,4%. — 1.2.4-Triisopropylbenzolderivate: 5-Nitro- (Ia), C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, aus 1.2.4-Triisopropylbenzol; D.<sup>20</sup> 1,0047; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5179; 92,5%; bei 2 Std. Stehen der Rk.-Mischung enthielt diese bereits 50% Ausgangsmaterial. — 5-Amino- (II), C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>N, aus vorst. Verb.; D.<sup>20</sup> 0,9175; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5215; 97,6%. Acetylderiv., C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>ON, F. 141,9—142,5°; Flocken aus Isooctan. Benzoylderiv., C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>ON, F. 159,2—159,8°;

Nadeln aus Isopropanol. II ergibt bei Nitrierung 86,3% III. — 1.3.5-*Trisopropyl-derivat*: 2-Nitro-, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, F. 74,6—75,5° (Isopropanol), durch 2std. Nitrierung des KW-stoffes; 98,6%. — 2.4.6-*Trinitro*-, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, F. 190,8—191,6°, aus vorst. Verb. u. 96%ig. HNO<sub>3</sub> + 98%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 35°, Stehen, Erwärmen u. Gießen auf Eis; gelbliche Kristalle aus Isopropanol; 94,9%. — 2-Amino-, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>N, aus vorst. Verb.; D.<sup>20</sup> 0,9168; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5189; 99,7% Hydrochlorid, Nadeln aus verd. HCl. *Acetylderiv.*, C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>ON, F. 177,3—178,1°; Flocken aus Isooctan. — *Benzoylderiv.*, C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>ON, F. 286,5—287,2° (unkorr.); Nadeln aus Isopropanol. — 4-Nitro-2-amino-, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 75,9—76,5°, aus vorst. Verb.; orangegelbe Kristalle aus 60%ig. Isopropanol; 92%. *Acetylderiv.*, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 157,1—157,9°; Nadeln aus Eisessig. — 2.4-Diamino-, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>, F. 71,9—72,7°, aus vorst. Verb.; aus PAe. bräunliche Flocken; 100%. *Acetylderiv.*, F. > 360°. — 1.2.4.5-Tetraisopropylbenzol-*derivate*: 3-Nitro- (VII), C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>N, F. 192,6—193,8°, aus dem KW-stoff, Essigsäure + Acetanhydrid u. 96%ig. HNO<sub>3</sub> bei 30° u. Stehen über Eis; 15,1%. Aus dem Filtrat Ib, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, F. 40,9—41,9°, gelber Nd. (PAe.); 83,4%; liefert bei Red. II. — 3-Amino-, C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>N, F. 150,5—151,3°, aus VII; 97,2%. — *Tetraisopropylbenzochinon*, C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, F. 159,5—160,4°, aus vorst. Verb. u. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Aceton bei 30° u. Filtrieren nach Stehen; goldgelbe Nadeln aus Isopropanol; 92,3%. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2434—39. Dez. 1943. Pointe-à-Pierre, Trinidad, Leaseholds Ltd.)

LEHWALD. 1010

A. Newton, *Polyisopropylbenzole*. 3. Mitt. *Sulfonylchloride und Nitrosulfonylchloride*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Chlorsulfonierung von 1.4-Diisopropylbenzol ergibt im Gegensatz zur Nitrierung (I. c.) nur das n. Prod. 1.4-Diisopropylbenzol-2-sulfonylchlorid (II). 1.2.4-Tri- u. 1.2.4.5-Tetraisopropylbenzol geben in fast theoret. Ausbeute 1.2.4-Triisopropylbenzol-5-sulfonylchlorid (I). Nitrierung von 1.3-Diisopropylbenzol-4-sulfonylchlorid (III) u. liefert nur 6-Nitro-1.3-diisopropylbenzol-4-sulfonylchlorid, von II 4-Nitroisopropylbenzol-2-sulfonylchlorid. Bei den Chlorsulfonierungen entstanden zunächst vorübergehende rote Färbungen, bei den Nitrierungen fielen bis zu 4% Nebenprod. an, die Analysenwerte des bei Nitrierung von II anfallenden Nebenprod. deutet auf ein *Dinitrohexaisopropylidiphenylsulfon* hin. Die Sulfonylchloride wurden als Amide u. Anilide charakterisiert.

Versuche: Die Chlorsulfonierung der KW-stoffe erfolgte mit überschüssiger Chlorsulfonsäure in CCl<sub>4</sub> bei 30—32° u. Gießen auf Eis; die Aminierung aus benzol. Lsg. durch Schütteln mit wss. NH<sub>3</sub> oder Anilin. — 1.3-Diisopropylbenzol-4-sulfonylchlorid (III), F. 35—40°, aus dem rohen Rk.-Prod. (97,4% [Ausbeute]) durch Hydrolysieren mit 10%ig. NaOH bei 80°, Neutralisieren u. Auswaschen mit NaCl; Abfiltrieren des gebildeten *Na-Sulfonats* (52,9%; Nadeln), Behandeln mit PCl<sub>5</sub> unter Eiskühlung, 2std. Erhitzen auf 100°, Zers. mit Eis u. Abfiltrieren; 92,3%. *Sulfonamid*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 144,2—144,9°; Flocken aus 67%ig. Isopropanol. *Sulfonanilid*, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 113,9—114,5°, aus 75%ig. Isopropanol Nadeln. — 1.4-Diisopropylbenzol-2-sulfonylchlorid (II), C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>ClS, F. 52,5—53°; Nadelrosetten aus Isooctan; 95,3%. — *Sulfonamid*, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 110,2—110,8°; Flocken aus 50%ig. Isopropanol. *Sulfonanilid*, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 124,1—125°. — 1.2.4-Triisopropylbenzol-5-sulfonylchlorid (I), C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>ClS, F. 141,5—142,2°; Nadelbüschel aus Isooctan; 99,3% aus 1.2.4-Triisopropylbenzol; 97% aus 1.2.4.5-Tetraisopropylbenzol. *Sulfonamid*, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 154,8—155,7°; Nadeln aus Isooctan. *Sulfonanilid*, C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 187,8—188,8°. — 1.3.5-Triisopropylbenzol-2-sulfonylchlorid, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>ClS, F. 97,2—98,4°, Prismen aus Isooctan. *Sulfonamid*, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 119—119,6°; Nadeln aus 50%ig. Isopropanol. *Sulfonanilid*, C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 163,6 bis 164,2°. — Nitrierung der Sulfonylchloride erfolgte in großem Überschuss von 96%ig. HNO<sub>3</sub> bei 0—5°, Gießen auf Eis u. Filtrieren. 6-Nitro-1.3-diisopropylbenzol-4-sulfonylchlorid, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>NClS, F. 102,1—103°, a) aus III; grünlichgelbe Kristalle; 80,8%; b) aus I; 100% (roh). *Sulfonamid*, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 192,4—192,8° (Isopropanol). *Sulfonanilid*, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 169,8—170,6°, hexagonale Platten. — 4-Nitroisopropylbenzol-2-sulfonylchlorid, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NClS, F. 101,6—102,1°; grünlich gelbe Kristalle; 100%. *Sulfonamid*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 172,5—173,5°; Tafeln. *Sulfonanilid*, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 192,8—193,7°. — 4-Nitro-1.3.5-triisopropylbenzol-2-sulfonylchlorid, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>NClS, F. 157,8—158,4°, Reinigen durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; aus PAe. rhomb. Platten; 98,5% (roh). *Sulfonamid*, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 165,9 bis 166,3°. *Sulfonanilid*, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 182,4—183,3°, hexagonale Platten. Als fester haftender Bestandteil bei vorst. Chromatographie Verb. C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 150,2—151,1°; gelbe Kristalle aus Isopropanol. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2439 bis 2441. Dez. 1943.)

LEHWALD. 1010



A. Newton, *Polyisopropylbenzole*. 4. Mitt. *Bromderivate, Nitrile, Amide und Carbonsäuren* (3. vgl. vorst. Ref.) Bromierung von 1.3-Di- (I), 1.4-Di- (II), 1.2.4-Tri- (III), 1.3.5-Tri- u. 1.2.4.5-Tetraisopropylbenzol (IV) ergibt bei 1 77% 4-Bromderiv., bei II tritt keine Substitution ein, aus III, III-5-Sulfonsäure u. IV entsteht das 5-Bromderivat. Die Umwandlung der Bromderivate nach ROSEMUND-VON BRAUN ergab die entsprechenden *Nitrile* zu 80%, die durch alkal. Hydrolyse in die *Amide* u. weiter in die *Carbonsäuren* verwandelt wurden. 2.4.6-Triisopropylbenzamid konnte nicht verseift werden. Nitrierung von 4-Cyan-1.3-di- u. 5-Cyan-1.2.4-triisopropylbenzol ergibt das gleiche Prod. 6-Nitro-4-cyan-1.3-diisopropylbenzol.

Versuche: Bromierung der KW-stoffe erfolgte nach FUSON u. HORNING (C. 1941. I. 1952) in 20—24 Std. u. Rektifikation. 2-Brom-1.3-diisopropylbenzol, D.<sup>20</sup> 1,1973; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5319. — 4-Brom-1.3-diisopropylbenzol, D.<sup>20</sup> 1,1866; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5268; 77% [Ausbeute]. — 2-Brom-1.4-diisopropylbenzol, D.<sup>20</sup> 1,1929; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5256. — 5-Brom-1.2.4-triisopropylbenzol, aus 1.2.4-Triisopropylbenzol-5-sulfonylchlorid über das Na-Sulfonat durch Verrühren mit 30%ig. HCl u. Zufügen von Br<sub>2</sub>, Extrahieren mit Bzl. u. Vakuumdest.; 92,9%; ferner aus III; D.<sup>20</sup> 1,1297; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5241. — 2-Brom-1.3.5-triisopropylbenzol, D.<sup>20</sup> 1,1292; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5227. — Die *Nitrile* entstanden aus den Bromderiv. mit CuCl in Pyridin durch 48std. Erhitzen auf 220°. 4-Cyan-1.3-diisopropylbenzol (V), a) aus der 4-Aminoverb. nach SANDMEYER; D.<sup>20</sup> 0,9375; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5139; 36,5%; b) aus dem vorst. Bromid. — 2-Cyan-1.4-diisopropylbenzol, D.<sup>20</sup> 0,9340; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5122. — 5-Cyan-1.2.4-triisopropylbenzol (VI), F. 43,5—44°. — 2-Cyan-1.3.5-triisopropylbenzol, D.<sup>20</sup> 0,9177; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5093. — Die Umwandlung der *Nitrile* in die *Amide* erfolgte durch 1½std. Kochen mit KOH in n-Butanol. *Nachst. Benzamide*: 2.4-Diisopropyl, F. 157,9—158,3° (Bzl.); 81,7—93,5%. — 2.5-Diisopropyl, F. 143,7—144,4°; 83,9%. — 2.4.5-Triisopropyl, F. 189—189,6° (Bzl.); 92,7%. — 2.4.6-Triisopropyl, F. 218,7—219,3° (Isopropanol); etwas ölig. — *Nachst. substituierte Benzoesäuren* entstanden aus vorst. *Amiden* mit 10%ig. NaOH in 4—6 Std. bei 200°, Ansäuern mit 20%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Stehen u. Filtrieren: 2.4-Diisopropyl, F. 107,8—108,2°; 92—96%. — 2.5-Diisopropyl, F. 70,5—71,2°; 67,6%. — 2.4.5-Triisopropyl, F. 162—163,2°; 67—72,5%. — 6-Nitro-4-cyan-1.3-diisopropylbenzol, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 107,3—108°, a) aus V in 98%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 70%ig. HNO<sub>3</sub> bei 5—10°, Gießen in Eis; gelbe M. aus Isooctan; 98,3%; b) aus VI. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2441—43. Dez. 1943.)

LEHWALD. 1010

A. Newton, *Polyisopropylbenzole*. 5. Mitt. *Acetylierung*. (4. vgl. vorst. Ref.) Die Acetylierung von 1.3-Di- (I), 1.4-Di- (II), 1.3.5-Tri- (III) u. 1.2.4.5-Tetraisopropylbenzol (IV) mit Acetanhydrid in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> ergibt die gleichen Prodd.: Aus I u. II 2,4% *Cumen*(?), II bzw. 15,5% 4-Isopropylacetophenon (V), 54 bzw. 51,9% 2.4-Diisopropylacetophenon (VI) u. 11,5 bzw. 17,1% 2.4.6-Triisopropylacetophenon (VII). Aus III entstanden 24,9% VI u. 29,4% VII u. aus IV 30,2% VI u. 17,5% VII. Bei III u. IV waren 50% gelartige Prodd. vorhanden, V nur in Spuren. V wurde als Oxim identifiziert. VI gab bei Oxydation ein Gemisch aus 2.4-Diisopropylphenylglyoxalsäure u. 2.4-Diisopropylbenzoesäure. Oxydation von VII ergab 2.4.6-Triisopropylphenylglyoxalsäure, bei anschließender therm. Zers. 2.4.6-Triisopropylbenzoesäure.

Versuche: V, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O, aus I in CS<sub>2</sub> + AlCl<sub>3</sub> unter Rühren u. Zutropfen von Acetanhydrid, 3std. Rühren bei 30—40°, Stehen, Gießen auf Eis u. Vakuumrektifikation; D.<sup>20</sup> 0,9681; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5206. *Oxim*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON, F. 71,1—71,6° (Pae.). — VI, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O, bei vorst. Dest.; D.<sup>20</sup> 0,9417; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5109. *Semicarbazon*, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub>, F. 195,7—196,5°; Platten aus Isopropanol; 93,7% (Ausbeute). — 2.4-Diisopropylphenylglyoxalsäure, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, F. 140,1—140,8° (Bzl.), aus 20 g VI durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in wss. KOH bei 35—37° unter Rühren, Stehen, Zufügen von 30%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Oxalsäure, Verrühren der entstandenen Paste mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. W. bei 80°, Filtrieren, Ansäuern des Filtrats mit HCl, Filtrieren u. Aufnehmen in sd. Isooctan; 8,35 g (aus 2 Ansätzen). Aus dem Filtrat 2.4-Diisopropylbenzoesäure, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, F. 108,7—109,5° (60%ig. A.); 12,6 g. — VII, C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O, F. 85,5—86,5° (Pae.), u. a. bei der Rektifikation von V; Nadeln. — 2.4.6-Triisopropylphenylglyoxalsäure, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, F. 195—207° (Gasentw.; je nach Heizgeschwindigkeit), aus vorst. Verb. durch Oxydation wie oben. — 2.4.6-Triisopropylbenzoesäure, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, F. 185,8 bis 186,8° (60%ig. A.), aus vorst. Verb. durch Erhitzen über den F., Aufnehmen in Alkali u. Ansäuern. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2444—45. Dez. 1943.)

LEHWALD. 1010

G. F. Hennion und V. R. Pieronek, *Einige durch Bortrifluorid katalysierte Alkylierungen von Halogenbenzolen*. Bortrifluorid mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalysiert die Konden-

sation von Halogenbenzolen mit prim. u. sek. Alkoholen zu p-sek.-Alkylhalogenbenzolen.

Versuche: Folgende p-sek.-Alkylhalogenbenzole wurden durch Sättigen von Halogenbenzol-Alkohol mit BF<sub>3</sub>, 6std. Erhitzen bei 75—85° nach P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Zugabe u. Abtrennen der oberen Schicht, die nach Waschen u. Trocknen dest. wurde, dargestellt: 2-p-Chlorphenylpropan, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>Cl, Kp.<sub>11</sub> 66—72°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5109, D.<sub>20</sub> 1,0190; 63% (Ausbeute). — 2-p-Chlorphenylbutan, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>Cl, Kp.<sub>8</sub> 81—82°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5095, D.<sub>20</sub> 1,0122; 66,4%. — 2-p-Chlorphenylpentan, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>Cl, Kp.<sub>9</sub> 93—96°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5040, D.<sub>20</sub> 0,9951; 35%. — 3-p-Chlorphenylpentan, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>Cl, Kp.<sub>10</sub> 95°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5049, D.<sub>20</sub> 0,9934; 33,6%. — 2-p-Chlorphenylcyclohexan, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>Cl, Kp.<sub>10</sub> 145—147°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5585, D.<sub>20</sub> 1,0753; 34,0%. — 2-p-Chlorphenyloctan, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>Cl, Kp.<sub>3</sub> 106—108°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4971, D.<sub>20</sub> 0,9553; 45,0%. — 2-p-Bromphenylpropan, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>Br, Kp.<sub>3</sub> 58—60°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5379, D.<sub>20</sub> 1,2936; 31,7%. — 2-p-Bromphenylbutan, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>Br, Kp.<sub>8</sub> 96—98°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5290, D.<sub>20</sub> 1,2225; 35,3%. — 2-p-Bromphenylpentan, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>Br, Kp.<sub>3</sub> 68—72°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5240, D.<sub>20</sub> 1,1988; 27,3%. — 2-p-Jodphenylbutan, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>J, Kp.<sub>3</sub> 92—94°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5651, D.<sub>20</sub> 1,4438; 31,7%. — 2-p-Jodphenylpentan, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>J, Kp.<sub>3</sub> 94—97°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5538, D.<sub>20</sub> 1,3636; 19,1%. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2751—52. Dez. 1942. Notre Dame, Univ., Chem. Labor.)

BACH. 1010

G. B. Marini-Bettolo und F. S. Trucco, Über die Reduktion und gleichzeitige Methylierung der Chinone. Es wird die Möglichkeit untersucht, die entspr. Phenoläther aus den Chinonen in einem Arbeitsgang herzustellen. Als günstigste Rk.-Bedingung erwies sich die Red. mit Al-Amalgam in Ggw. von Dimethylsulfat u. KOH.

Versuche: p-Dimethoxybenzol aus 1.4-Benzochinon, a) Red. mit Al-Amalgam u. KOH in Methanol, 1 Std. sd.; 80% (Ausbeute). b) Red. mit Zn-Staub u. Alkali; 6%. c) Red. mit Zn-Staub u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,5%. d) Red. mit Na-Hydrogensulfid u. Alkali; 11%. Nach dem gleichen Verf. wurden hergestellt: 1.2.3.5-Tetramethoxybenzol aus 2.6-Dimethoxychinon; 64%. — 1.2.4.5-Tetramethoxybenzol aus 2.5-Dimethoxychinon; 46%. — 1,8 g Thymohydrochinondimethyläther aus 2 g Thymochinon. — 0,25 g Toluhydrochinon aus 0,5 g Toluchinon. — 1,9 g 2.3-Dichlor-1.4-dimethoxybenzol aus 3,5 g 2.3-Dichlorchinon. — 1 g 2.6-Dichlor-1.4-dimethoxybenzol, F. 81°, krist. aus A., aus 1,7 g 2.6-Dichlorchinon. — 2.5-Dichlor-1.4-dimethoxybenzol, aus 2.5-Dichlorchinon; 56%. — 1,2 g 2.3.5.6-Tetramethoxy-1.4-dibrombenzol, F. 133°, krist. aus A., aus 5 g Tetra bromchinon. — 0,3 g 2.3.5.6-Tetramethoxy-1.4-dichlorbenzol, aus 0,8 g Tetrachlorchinon. (Gazz. chim. ital. 73. 300—05. Sept./Okt. 1943.)

GRABITZ. 1050

Gordon H. Stillson, David W. Sawyer und Charles K. Hunt, Die (sterisch) behinderten Phenole. Durch Einleiten von Isoalkenen in Phenole oder allylierte Phenole bei 60—70° (evtl. schon bei 20°) in Ggw. katalyt. Mengen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden 2.4.6-Trialkylphenole erhalten, deren phenol. OH-Gruppe bei sperrigen Substituenten in 2.6-Stellung ster. behindert ist. Das so aus Phenol u. Isobutylen gewonnene 2.4.6-Tri-tert.-butylphenol (I) gibt keine FeCl<sub>3</sub>-Rk., läßt sich nur mit NaNH<sub>2</sub> in fl. NH<sub>3</sub> in das Na-Salz verwandeln, reagiert aber in n-Dibutyläther mit CH<sub>3</sub>MgJ zur GRIGNARD-Verbindung. I läßt sich unter n. Bedingungen nicht verestern, das Benzoat kann aber aus dem in fl. NH<sub>3</sub> erhaltenen Na-Salz mit Benzoylchlorid erhalten werden. Die endgültige Identifizierung von I gelang durch Vgl. mit einem nach der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. aus Phenol u. tert.-Butylchlorid hergestelltem I. Im Gegensatz zu 2.4-Dimethyl-6-tert.-butylphenol löst sich 2.6-Dimethyl-4-tert.-butylphenol in verd. NaOH; ersteres wird aber in CLAISEN-Lsg. gelöst, was wiederum bei 2.6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol nicht mehr möglich ist. Werden statt der tert.-Butylgruppen in 2.6-Stellung niedere oder weniger verzweigte Alkylgruppen eingeführt, so ist die Behinderung der OH-Gruppe weniger deutlich ausgeprägt u. es entstehen Kryptophenole. 2.6-Di-sec.-butyl-4-methylphenol z. B. löst sich in CLAISEN-Lsg. u. gibt eine FeCl<sub>3</sub>-Reaktion. Ein Phenylsubstituent in 2- oder 6-Stellung hat etwa die gleiche hindernde Wrkg. wie die tert.-Butylgruppe. 2.4.6-Triisopropylphenol u. ähnliche Verbb. sind in verd. Alkali unlösl., lösen sich aber in CLAISEN-Lösung. 2.6-Di-tert.-amyl-4-methyl-, 2.6-Di-tert.-amyl-4-tert.-butyl- u. 2.4.6-Tri-tert.-amylphenol können auch in fl. NH<sub>3</sub> nicht mehr in die Na-Salze verwandelt werden, sie bilden infolgedessen auch keine Benzoate.

Versuche: 2.4.6-Tri-tert.-butylphenol (I), C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O, F. 130—131° (A.), Kp.<sub>10</sub> 136°, a) durch 7std. Einleiten von 118 g Isobutylene in 66 g Phenol + 3,3 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 35 cm<sup>3</sup> Bzl. bei 50° unter Rühren, Verdünnen mit Bzl. u. Dest.; 150 g (Ausbeute); b) aus 94 g Phenol + 160 g tert.-Butylchlorid + 6 g AlCl<sub>3</sub> durch 5std.



Rühren bei 20—30°, Zufügen von weiteren 160 g tert.-Butylchlorid u. 6 g AlCl<sub>3</sub> bei 60—70°, 24std. Rühren, Gießen auf Eis u. Ausäthern; 58 g. Daneben 52 g *p*-tert.-Butylphenol, F. 98—100° (PAe.), u. 63 g 2,4-Di-tert.-butylphenol, F. 56—57°. I-Benzoesäure, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, F. 171,5—172,5° (A.), a) aus 6 g I u. 0,6 g Na in fl. NH<sub>3</sub>, Abdampfen u. Kochen mit Benzoylchlorid in PAe. unter N<sub>2</sub>; 0,6 g; b) durch Herst. eines K- u. Na-Salzgemisches von I in fl. NH<sub>3</sub>, Isolieren u. 11std. Kochen mit Benzoylchlorid in PAe.; 72,5%. — Analog I entstanden: 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O, F. 70°, Kp.<sub>11</sub> 132,5—133,5°. Benzoesäure, F. 138°. — 2,6-Di-tert.-butyl-4-äthylphenol, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O, F. 44°, Kp.<sub>10</sub> 134°. Benzoesäure, F. 161°. — 2,6-Di-tert.-butyl-4-tert.-amylphenol, C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O, F. 47°, Kp.<sub>8</sub> 135—138°. Benzoesäure, F. 130—131°. — 2,6-Di-tert.-butyl-4-cyclohexylphenol, C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O, F. 98—99°. Benzoesäure, F. 180—181°. — 2,6-Di-tert.-butyl-4-phenylphenol, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O, F. 101—102°, Kp.<sub>2</sub> 146—151°. Benzoesäure, F. 175—176°. — 2,6-Di-tert.-butyl-4-disobutylphenol, C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O, F. 45°, Kp.<sub>1</sub> 127°. Benzoesäure, F. 99—100°. — 2,6-Di-tert.-butyl-4-benzylphenol, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O, F. 61,5—62°, Kp.<sub>3</sub> 164—166°. Benzoesäure, F. 108—108,5°. — 2,6-Di-tert.-amyl-4-methylphenol, C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O, Kp.<sub>5</sub> 136—144°. — 2,6-Di-tert.-amyl-4-tert.-butylphenol, C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O, Kp.<sub>7</sub> 117°. — 2,4,6-Tri-tert.-amylphenol, C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O, Kp.<sub>2</sub> 124—126°. — 2-tert.-Butyl-4-methyl-6-tert.-butylphenol, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O, Kp.<sub>195</sub> 70—74°. Benzoesäure, F. 102,5°. — 2,4-Di-tert.-butyl-6-phenylphenol, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O, F. 56—57°, Kp.<sub>0,5</sub> 130—133°. Benzoesäure, F. 162—163°. — 2,4-Di-tert.-butyl-6-cyclohexylphenol, C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O, F. 80°. Benzoesäure, F. 202—203°. — 2,4-Di-tert.-amyl-6-tert.-butylphenol, C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O, Kp.<sub>1,5</sub> 114—115°. Benzoesäure, F. 81—83°. — 2,4-Di-tert.-amyl-6-cyclohexylphenol, C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O, Kp.<sub>5</sub> 177°. Benzoesäure, F. 121—122°. — 2,4-Dimethyl-6-tert.-butylphenol, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>19</sub> 129—131°. Benzoesäure, F. 88°. — 2,4-Di-tert.-butyl-6-methylphenol, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O, F. 52,5°, Kp.<sub>8</sub> 113°. Benzoesäure, F. 133,5°. — 2,4-Di-tert.-butyl-6-äthylphenol, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O, F. 30°, Kp.<sub>1</sub> 82—84°. Benzoesäure, F. 134 bis 135°. — 2,4,6-Triisopropylphenol, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O, Kp.<sub>1</sub> 81—84°. Benzoesäure, F. 137°. — 2,4-Di-sek.-butyl-4-methylphenol, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O, Kp.<sub>20</sub> 153—155°. Benzoesäure, F. 104—105°. (J. Amer. chem. Soc. 67. 303—07. Febr. 1945. Pittsburgh, Pa., Gulf, Res. & Devel. opm. Co.) LEHWALD. 1060

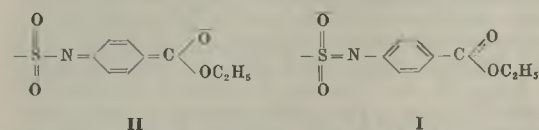
Charles Prévost und Henry Robert, Über die Dehydratation der Äthylenglykole in der aromatischen Reihe. (Vgl. C. 1946. II. 2094.) Durch Dehydratation mit 2—5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man aus Phenylvinylglykol (I) α-Phenylcrotonaldehyd (II), aus Phenylpropenylglykol (III) überwiegend 1-Phenylpenten-(1)-on-(4) (IV), durch katalyt. Dehydratation aus Styrylglykol (V) γ-Phenylcrotonaldehyd (VI). Die Darst. der Glykole vom Typ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CHOH—CH=CH—CHOH—R aus Dibromiden C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH=CH—CHBr—CHBr—R (VII) gelingt nicht, das entstehende Diacetin zers. sich zum Enolacetat C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH=CH—C(R)OCOCH<sub>3</sub> (VIII).

Versuche: I wird durch red. Kondensation von Acrolein u. Benzaldehyd in wss.-alkoh. Lsg. in Ggw. von Zn u. Essigsäure dargestellt. Bei der Dehydratation verharzen 30—40% des I; Hauptprod. ist II, D.<sup>18</sup> 1,0542, n<sub>D</sub><sup>18</sup> 1,5586, F. des Semicarbazons (FS.) 201°. — III, Darst. analog I aus Crotonaldehyd, daraus 2-Phenylpenten-(2)-al-(1) (IX), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O, Kp.<sub>11</sub> 125—127°, D.<sup>16</sup> 1,022, n<sub>D</sub><sup>16</sup> 1,5524, Hydrierung mit RANEY-Ni führt zu einem Aldehyd mit FS. 115°, Oxydation zu einer Säure, F. 118°; neben IX (10%) entsteht als Hauptprod. (90%) IV, F. 26,5°, Kp.<sub>11</sub> 137 bis 138°, FS. 160°, Hydrierprod. γ-Phenylpropylmethylketon, FS. 127°, daraus mit NaBrO Phenylbuttersäure, F. 51°. — V, aus Phenylbutadien u. Perbenzoesäure in Chlf., F. 74°; daraus durch katalyt. Dehydratation VI, identifiziert durch Hydrolyse des Enolacetats. — VII, aus Zimtaldehyd + CH<sub>3</sub>MgBr über [γ-Phenylpropenyl]-methylcarbinol, F. 31,5°, dessen Dehydratation über Bimsstein + KHSO<sub>4</sub> bei 160° Phenylbutadien liefert, daraus mit Br in Chlorkohlensäurelsg. VII, F. 89—89,5°. Bei Einw. von wasserfreiem Na-Acetat in essigsaurer Lsg. setzt sich das erste Br-Atom leicht, das zweite sehr langsam um; Dest. unter 2 mm Hg erfolgt unter Zers. zu VIII, Kp.<sub>0,5-0,6</sub> 135—137°. — 1-Phenylpentadien-(1,3) wird analog in das Dibromid C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH=CH—CHBr—CHBr—CH<sub>3</sub> übergeführt, dessen Konst. aus den RAMAN-Linien erschlossen wird; Dest. von Acetinen oder Glykolen war hier nicht möglich. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 225—27. Mai/Juni 1944.)

R. K. MÜLLER. 1070

John H. Gorvin, Sulfonamide. 1. Mitt. Die Einwirkung von Ammoniak auf Sulfanilamidobenzoesäureester im Licht einer allgemeinen Theorie der Esterammonolyse. Die Äthylester von 2-, 3- u. 4-Sulfanilamidobenzoesäure werden langsamer u. in kleineren Ausbeuten in die entsprechenden Amide übergeführt als die Methyl ester, wenn man kaltes wss. NH<sub>3</sub> anwendet. Mit konz. NH<sub>3</sub> bei 150° entstehen die Amide aus den Äthylestern in guter Ausbeute. Dieses Verh. geht nicht parallel mit den

Löslichkeiten. Die Amidbildg. aus den Estern kann durch einen der Alkaliverseifung ähnlichem Mechanismus wiedergegeben werden. Zahlreiche diesbezügliche Beobachtungen der Literatur werden diskutiert. Semiquantitative Unters. ergaben, daß durch wss. NH<sub>3</sub> bei 18° substituierte Benzoessäureäthylester in folgender Reihenfolge mit abnehmender Leichtigkeit in die Amide übergeführt werden: p-NO<sub>2</sub> > m-NO<sub>2</sub> > H > m-NH<sub>2</sub> > p-CH<sub>3</sub> > p-OCH<sub>3</sub> > p-NH<sub>2</sub> > p-OH. Dieselbe Reihenfolge gilt für wss.-alkoh. NH<sub>3</sub>-Lösungen. p-Amino- u. p-Oxybenzoessäureäthylester reagieren schwerer mit wss. NH<sub>3</sub> als der trägeste Sulfanilamidbenzoessäureäthylester (der p-substituierte), obwohl der p-Oxyester vollkommen in wss. NH<sub>3</sub> lösl. ist. Es wird angenommen, daß die geringe Reaktionsbereitschaft des p-Oxy- u. p-Aminoesters von dem stark elektronenabgebenden Charakter des p-ständigen Substituenten herrührt, während die Ladung des sauren N-Atoms der SO<sub>2</sub>NH-Gruppe teilweise durch die Sulfongruppe in Anspruch genommen wird. D. h. die Resonanz-



oder in Pyridin gelöstem NH<sub>3</sub> setzt sich 4-Sulfanilamidbenzoessäureäthylester selbst bei 200° nicht um; desgleichen p-Nitrobenzoessäureäthylester nicht bei 18tägigem Stehen. Spuren W. katalysieren die Rk. stark. Diese Erscheinungen werden an Hand theoret. Erwägungen (Onium-Ionen, Wasserstoffbindung) diskutiert.

Versuche (alle FF. kor.) : 2-, 3- u. 4-Sulfanilamidbenzoessäuren, aus den entsprechenden Aminobenzoessäuren mit N-Acetylsulfanilylchlorid nach KOLLOFF (C. 1939. I. 641) nach alkal. Abspaltung der Acetylgruppe (CROSSLEY u. Mitarbeiter, C. 1938. II. 4224) Veresterung der Säuren: 25 g Säure, 25 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100 cm<sup>3</sup> A. 5 Std. Rückfluß, Ausbeute fast quantitativ. — 3-Sulfanilamidbenzoessäuremethylester, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 165—166°, Kristalle aus Methanol. Äthylester, F. 106,5—107,5°, aus A. Platten. — 4-Sulfanilamidbenzoessäuremethylester, F. 235—236°, Kristalle aus Methanol. Äthylester, F. 243° (Erweichen bei 237°), aus viel A. dünne Platten. — 2-Sulfanilamidbenzoessäureäthylester, Prismen aus A., F. 168,5°. — 4-Sulfanilamidbenzamid, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, F. 201—202°, aus dem Äthylester mit wss. NH<sub>3</sub> (D. 0,880), 5 Std., 150°, 200 lbs./sq. in., 67% Ausbeute, ferner in 100% Ausbeute bei 20° in 8 Tagen, nach dem Umfällen aus NH<sub>3</sub>, dann aus A. dünne Platten; daneben 31% 4-Sulfanilamidbenzoessäure. — 3-Sulfanilamidbenzamid, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, F. 217—218°, aus dem Äthylester, 5 Std., 150°, 72% Ausbeute (daneben 21% 3-Sulfanilamidbenzoessäure), nach den Umfällen aus NH<sub>3</sub>, dann aus viel A. Nadeln; ferner in 93% Ausbeute bei 20° in 5 Tagen. — 2-Sulfanilamidbenzamid, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, F. 175 bis 176°, aus dem Äthylester, 3 Std., 150°, 75% Ausbeute (daneben 13% 2-Sulfanilamidbenzoessäure), nach dem Umfällen aus NH<sub>3</sub>, dann aus wss. A. oder Bzl. dünne Platten. Bildet sich nicht in merklichem Ausmaß bei 20° in einer Woche. — Reaktionsfähigkeit substituierter Benzoessäureäthylester in wss. NH<sub>3</sub>: a) Rk.-Bedingungen: Bombenrohr, 18°, 0,005 Mol Ester u. 10 cm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> (D. 0,885); b) Aufarbeitung: Ausgasen des NH<sub>3</sub> im Vakuum oder Neutralisation, Ausschütteln der Ester aus schwach alkal. Lsg. mit PAe. oder Chf.; Ergebnisse: substituierter Benzoessäureäthylester, Dauer in Tagen, Ausmaß der Rk. in %: p-NO<sub>2</sub> 0,25, 27%; p-NO<sub>2</sub> 2,0, 87%; m-NO<sub>2</sub> 0,25, 22%; m-NO<sub>2</sub> 3,0, 82%; H 7,9, < 75%; m-NH<sub>2</sub> 5,0, 88%; m-NH<sub>2</sub> 7,0, 97%; m-NH<sub>2</sub> 7,9, 100%; 3-Sulfanilamido-, 7,9, 100%; 3-Sulfanilamido-, 5,0, 72%; p-CH<sub>3</sub> 29, < 47%; p-OH, 29, 19—20%; p-NH<sub>2</sub> 29, 15%; p-OCH<sub>3</sub> 29, < 26%; ferner 4-Sulfanilamidbenzoessäuremethylester, 5,1, 45%. — Reaktionsfähigkeit substituierter Benzoessäureester in wss. alkoh. NH<sub>3</sub>: Bedingungen: 5 cm<sup>3</sup> wss. NH<sub>3</sub> (D. 0,885), 5 cm<sup>3</sup> A., 0,005 Mol Ester; Ergebnisse: p-NO<sub>2</sub> 1,0, 60%; m-NO<sub>2</sub> 1,0, 44%; m-NH<sub>2</sub> 17,19%; 3-Sulfanilamido-, 17,24%; p-CH<sub>3</sub> 61, < 32%; p-OCH<sub>3</sub> 61, < 10%; p-NH<sub>2</sub> 61,16%; p-OH, 61, 8,5%; 4-Sulfanilamido-, 61, 4,0%. — Die Acetylierung der Sulfanilamidbenzamide gelingt unter milden Bedingungen; bei energischen Bedingungen tritt Wasserentzug ein. N<sup>4</sup>-Acetyl-4-sulfanilamidbenzamid, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, mittels Essigsäureanhydrid u. 10%ig. NaOH dargestellt, Kristalle aus viel A., F. 286° (Zers.). — N<sup>4</sup>-Acetyl-4-sulfanilamidbenzonnitril, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, 1 1/2 Std., Kristalle aus A., F. 252—253°. — N<sup>4</sup>-Diacetyl-4-sulfanilamidbenzoessäureäthylester, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, aus 4-Sulfanilamidbenzoessäureäthylester mit Essigsäureanhydrid, Rückfluß, 1 Std., 92% Ausbeute, Kristalle aus A., F. 202°. — N<sup>4</sup>-Acetyl-4-sulfanilamidbenzo-

form I mag die Stabilität des Ions eher schwächen als die Form II. 3-Sulfanilamidbenzoessäureäthylester reagiert langsamer mit kaltem wss. NH<sub>3</sub> als m-Aminobenzoessäureäthylester. Mit wasserfreiem alkoh.



säureäthylester, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, aus vorst. mit wss. NH<sub>3</sub> (D. 0,880), 3 Std., 150°, Ausbeute 52%, Nadeln aus wss. A., F. 223°; aus der Mutterlauge wurde N<sup>4</sup>-Acetyl-4-sulfanilamidbenzoesäure isoliert. Bei Durchführung vorst. Rk. bei 150° in 20 Std. entstand zu 40% 4-Sulfanilamidobenzamid u. zu 56% 4-Sulfanilamidbenzoesäure. — N<sup>4</sup>-Acetyl-3-sulfanilamidobenzamid, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, aus dem Amid analog dem 4-Isomeren, Ausbeute 68%, Kristalle aus A., F. 222—223°. — N<sup>4</sup>-Diacetyl-2-sulfanilamidbenzoesäureäthylester, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, aus 2-Sulfanilamidbenzoesäureäthylester mit Essigsäureanhydrid, 20 Min., Rückfluß, Ausbeute 54%, Kristalle aus A., F. 199°. — N<sup>4</sup>-Acetyl-2-sulfanilamidobenzamid, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, aus Vorst. mit wss. NH<sub>3</sub> (D. 0,880), 2,5 Std., 150°, Ausbeute 78%, Kristalle aus viel A., F. 263° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1945. 732—35. Nov. London, Wellcome Laboratories of Tropical Med.)

OFFE. 1090

J. Sikdar und U. P. Basu, *Untersuchungen über Sulfonamide und analoge Verbindungen*. Eine Reihe von Sulfonamiden u. Sulfonen werden hergestellt u. auf ihre baktericide Wrkg. gegenüber Dysenteriebakterien (Flexner, Y.) untersucht. Keine der erhaltenen Verbh. erreicht die Wirksamkeit von Sulfanilylbenzamid.

Versuche: N<sup>4</sup>-Acetylsulfanilylbenzamid, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 251° (Zers.), aus p-Acetylsulfanilamid u. Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN; aus verd. A. Nadeln. — Sulfanilylbenzamid (I), C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 181—182°, durch Verseifen von I; aus A. Prismen. — N<sup>4</sup>-Benzoylsulfanilylbenzamid, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 258° (A.; Zers.), aus I u. Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN. N<sup>4</sup>-Succinylsulfanilylbenzamid, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 214° (A.), aus I u. Succinanhydrid in absol. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. — N<sup>4</sup>-Phthalylsulfanilylbenzamid, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, F. 224—225° (Zers.; Aceton), wie vorst. aus I u. Phthalanhydrid. — p-Amidinosulfanilylbenzamidhydrochlorid, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S · HCl, F. 210—211° (konz. HCl), durch 4tägiges Stehen einer mit HCl bei 0° gesätt. Lsg. von p-Cyansulfanilylbenzamid in absol. A. u. 6tägiges Stehen des isolierten Nd. in NH<sub>3</sub>-gesätt. absol. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. — p-Amidinobenzolsulfanilamidhydrochlorid, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S · HCl, F. 242—244° (konz. HCl), wie vorst. Verb. aus p-Cyansulfanilamid. — Acetylaminophenylmethylsulfon, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NS, F. 186—187°, durch Zutropfen von CH<sub>3</sub>J in A. zu einer sd. Suspension von Na-p-Acetylaminobenzosulfinat in A. u. 1std. Kochen; aus W. Nadeln. — p-Aminophenylmethylsulfon, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 317°, durch Hydrolysieren vorst. Verb. mit 10%ig. HCl; aus W. Platten. — p-Cyanphenylmethylsulfon, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 144—145°, durch Diazotieren vorst. Verb. u. Behandeln mit CuCN/KCN (½std. Erhitzen auf 70°); aus W. Nadeln. — p-Aminophenylmethylsulfonhydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S · HCl, F. 288° (konz. HCl), aus vorst. Verbindung. — p-Aminomethylphenylmethylsulfonhydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS · HCl, F. 265°, durch Behandeln von Benzylacetamid mit Chlorsulfonsäure, Red. des gebildeten Sulfochlorids mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> zur Sulfinsäure, Umwandeln in das Na-Salz, Zutropfen von CH<sub>3</sub>J in A. zur sd. Suspension u. 1std. Hydrolysieren mit HCl; aus W. Flocken. (J. Indian chem. Soc. 22. 343—47. Dez. 1945. Calcutta, Bengal Immunity Res. Labor.)

LEHWALD. 1090

John H. Gorvin, *Sulfonamide*. 2. Mitt. Die Einwirkung von Aminen auf 4-Sulfanilamidbenzoesäureester. Einige weitere präparative Methoden für Sulfanilamidobenzamide (1. vgl. vorst. Ref.) Da von den 3 isomeren Sulfanilamidobenzamiden das 4-Isomere (I) in bezug auf die bakteriostat. Aktivität das interessanteste ist (vgl. SWYER u. YANG, Brit. med. J. 1. [1945.] 149), wurden Verff. zu seiner Darst. u. der von Deriv. ausgearbeitet. Die Umsetzung des 4-Sulfanilamidbenzoesäureäthylesters (II) mit wss. NH<sub>3</sub> oder mit Alkylaminen bei 100° ergibt hauptsächlich wegen der hohen OH-Ionenkonz. die 4-Sulfanilamidbenzoesäure (III) u. nur wenig Amid. Eine allgemeine Meth. zur Darst. von N-Alkylaminen der III besteht darin, das entsprechend substituierte p-Aminobenzamid mit N-Acetylsulfanilylchlorid (IV) zum substituierten N<sup>4</sup>-Acetylsulfanilamidobenzamid umzusetzen u. aus diesem durch starke Säuren bevorzugt die N<sup>4</sup>-Acetylgruppe abzuspalten. In ähnlicher Weise können 2-, 3- u. 4-Sulfanilamidobenzamide aus ihren N<sup>4</sup>-Acetylderiv. gewonnen werden. Analog kann man aus m- oder p-Aminobenzonitril mit IV die N<sup>4</sup>-Acetylsulfanilamidobenzonitrile herstellen, die vorzugsweise aus der N<sup>4</sup>-Acetylgruppe hydrolysiert werden unter Bldg. von Sulfanilamidobenzonitrilen. Diese gehen mit 95%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder alkal. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 3- u. 4-Sulfanilamidobenzamid über.

Versuche (alle FF. sind korr., Umkristallisationen aus A. mit Hilfe des Extraktionsapp. von CLARKE u. KIRNER): Einw. von Alkylaminen auf 4-Sulfanilamidobenzoesäureäthylester (II): 4-Sulfanilamido-N-Methylbenzamid, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 236—237°, aus II mit wss. 25%ig. CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, 6 Std., 150°, 31% (Ausbeute);

daneben 60% 4-Sulfanilamidobenzoesäure (III). — 4-Sulfanilamido-N-äthylbenzamid, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, F. 227,5°, aus II mit 33%ig. wss. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, 5 Std., 160—170°, 8%; daneben 76% III. — 4-Sulfanilamido-N-n-propylbenzamid, F. 242°, aus II, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>, 5 Std., 170—180°, 1%; daneben 67% III. — Einw. von n-Butylamin auf II, 4 Std., 180°, gab 70% unverändertes II u. 24% III. — Einw. von 33%ig. wss. Dimethylamin auf II, 6 Std., 160°, gab 88% III; von 40%ig. wss. Diäthylamin 6 Std., 180—190°, gab 11% II u. 85% III. — Darst. der substituierten p-Aminobenzamide nach WENKER (C. 1938. II. 1399). — Umsetzung der vorst. Verb. mit N-Acetylsulfanilylchlorid (IV) in Pyridin 30 Min., 100°, Rohausbeuten ca. 90%. — N<sup>4</sup>-Acetyl-4-sulfanilamido-N-methylbenzamid, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, F. 301°; -N-äthylbenzamid, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, F. 237—238°, klare Schmelze bei 244°; -N-n-propylbenzamid, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, F. 259—260°; -N-n-butylbenzamid, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, F. 291—292°; -N-N-dimethylbenzamid, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, F. 165—166° u. 207—208° u. 231—232°; -N-N-diäthylbenzamid, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, F. 222° u. 243—244°; -N-benzylbenzamid, C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, F. 300° (Zers.); -N-phenylbenzamid, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, F. 246—247° u. 270°; -N-N-pentamethylenbenzamid, C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, F. 239,5—241°; -N-N-pentamethylenbenzamidmonohydrat, C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S, F. 159—160°. — Hydrolyse vorst. N<sup>4</sup>-Acetylverb.: 4-sulfanilamido-N-methylbenzamid, mittels 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Rückfluß, 30 Min., 66% Ausbeute, F. u. Misch-F. 236—237°. — 4-Sulfanilamido-N-äthylbenzamid, mittels 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 74% Ausbeute, F. u. Misch-F. 227,5°. — 4-Sulfanilamido-N-n-propylbenzamid, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, mittels 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 Min., 81% Ausbeute, F. 253—254°, daneben 12% unverändertes Ausgangsmaterial. — 4-Sulfanilamido-N-n-butylbenzamid, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, mittels 65%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 Min., nicht mit 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 15 Min., fast 100% Ausbeute, F. 183—184° u. 199—200°. — 4-Sulfanilamido-N-N-dimethylbenzamid, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, mittels 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 Min. oder HCl (D. 1,2), 10 Min., Ausbeute 90%, Prismen, F. 253—254°. — 4-Sulfanilamido-N-benzylamidobenzamid, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, mittels 65%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 Min., niedrige Ausbeute, Blättchen, F. 188—189°. — 4-Sulfanilamido-N-N-pentamethylenbenzamid, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, mittels 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20 Min., 28% Ausbeute, prismat. Nadeln, F. 204—205°. — 4-Sulfanilamido-N-phenylamid, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, mittels 65%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20 Min., 44% Ausbeute, mikrokristallin, F. 275°. — 4-Sulfanilamidobenzamid, mittels 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch Kochen bis zur Lsg., 80% Ausbeute. — 3-Sulfanilamidobenzamid, mittels 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 Min., Ausbeute 72%. — 2-Sulfanilamidobenzamid, mittels 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 12 Min., 76% Ausbeute. — 4-Sulfanilamidobenzonitril, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S, aus p-Aminobenzonitril u. N-Acetylsulfanilylchlorid in Pyridin, 30 Min., 100°, u. Hydrolyse des dabei in 85% Ausbeute gebildeten N<sup>4</sup>-Acetylsulfanilamidobenzonitrils mittels 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Rückfluß, 30 Min., Blättchen aus wss. A., F. 178—179,5°. — N<sup>4</sup>-Acetyl-3-sulfanilamidobenzonitril, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, aus m-Amidobenzonitril analog dem p-Amido-Deriv., 80% Ausbeute, F. 241° (erweicht ab 232°). — 3-Sulfanilamidobenzonitril, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S, aus Vorst. mittels sd. 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 12 Min., Nadeln, F. 190—191°. — Partielle Hydrolyse der Sulfanilamidobenzonitrile: 3-Sulfanilamidobenzamid, aus dem Nitril mit 95%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 18 Std., 20°, Ausbeute 79%; weniger rein in 88% Ausbeute mit 10%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. — 4-Sulfanilamidobenzamid, aus dem Nitril durch Eingießen seiner Lsg. in Essigsäure in 95%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter guter Kühlung. (J. chem. Soc. [London] 1945. 736—38. Nov.) OFFE. 1090

U. P. Basu und J. Sikdar, Dimorphismus bei Sulfanilylbenzamidderivaten. Bei der Rk. des Ag-Salzes von Sulfanilylbenzamid mit CH<sub>3</sub>J bzw. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J entstehen je 2 dimorphe Formen von N<sup>4</sup>-Äthyl- bzw. N<sup>4</sup>-Methylsulfanilylbenzamid. — Sulfanilylbenzamid (I), F. 181—182°; aus A. Prismen. — N<sup>4</sup>-Äthylsulfanilylbenzamid, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 183°, durch lstd. Kochen des Ag-Salzes von I u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J in Bzl. u. Einengen des Filtrats; aus verd. A. Stäbchen. Aus dem Filtrerrückstand bei vorst. Rk. durch Ausziehen mit sd. A. u. Einengen eine dimorphe Form vom F. 189°; aus A. hexagonale Kristalle. Misch-F. 165°. — N<sup>4</sup>-Äthylsulfanilamid (p-Äthylaminobenzolsulfonamid), F. 135°, durch 5std. Kochen der vorst. Stäbchenform in 10%ig. HCl; aus W. rhomb. Platten. Dimorphe Form, F. 137°, analog aus der vorst. hexagonalen Form; aus W. Blättchen. Misch-F. 111—114°. — N<sup>4</sup>-Methylsulfanilyl- amid, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 155°, aus dem Ag-Salz von I u. CH<sub>3</sub>J wie oben. Daneben durch Extraktion des Filtrats eine dimorphe Form vom F. 142°; aus A. Nadeln. — N<sup>4</sup>-Methylsulfanilamid, F. 210—211°, aus der vorst. niedriger schmelzenden Form durch Hydrolysieren mit verd. HCl; aus verd. A. rechteckige Platten. — N<sup>1</sup>-Methylsulfanilamid, F. 110—111°. (J. Indian chem. Soc. 22. 348—50. Dez. 1945. Calcutta, Bengal Immunity Res. Labor.) LEHWALD. 1090



D. H. R. Barton, W. H. Linnell und N. Senior, [4-(4'-Aminobenzolsulfonamido)-resorcy-(3')]-benzoat und einige verwandte Verbindungen. Zur Unters. auf ihre bactericide Wrkg. wurden 4-[4'-Aminobenzolsulfonamido]-resorcin (I) u. 4-[4'-Sulfonamidobenzolazo]-resorcin (II) dargestellt. Als Ausgangsmaterial diente Benzoesäuresäuresorcy-lester (III), aus dem bei Nitrierung 2 Mononitroderiv., Benzoesäure-[4'-nitroresorcy-(3')]-ester (VIII) u. Benzoesäure-[6'-nitroresorcy-(3')]-ester (IX) entstanden. Ersterer ergab bei NaHSO<sub>3</sub>-Red. infolge intramol. Umwandlung 2'-4'-Dioxybenzanilid, identifiziert durch Methylierung zum bekannten 2'-4'-Dimethoxyanilid (V), letzterer bei gleicher Rk. Benzoesäure-[6'-aminoresorcy-(3')]-ester (VI). Kupplung von III mit diazotiertem Sulfanilamid ergab Benzoesäure-[4'-(4'-sulfonamidobenzolazo)-resorcy-(3')]-ester (IV) u. Debenzozylierung hieraus II. Im Gegensatz zu den Angaben von MAGIDSSON u. RUBZOW (C. 1940. II. 2605) schm. II bereits bei 207° (Zers.) u. ist leichtlösl. in A., Aceton u. Essigsäure. NaHSO<sub>3</sub>-Red. von IV ergab V, was durch intramol. Umlagerung des als Zwischenprod. gebildeten Benzoesäure-[4'-aminoresorcy-(3')]-esters erklärt wird. Da ferner Benzoesäure-[4'-benzolazoresorcy-(3')]-ester (VII) bei Alkohololyse 4-Benzolazoresorcin lieferte, konnte eine anomale Rk. bei der Debenzozylierung von IV ausgeschlossen werden. Schließlich ergab die Nacharbeitung der Verss. von MAGIDSSON u. RUBZOW (l. c.) 72% II (Misch.-F.), bei Verwendung überschüssigen Alkalis bei der Kupplung jedoch 4.6-Bis-[4'-sulfonamidobenzolazo]-resorcin, dessen physikal. Daten mit denen der von jenen Autoren als II angenommenen Verb. übereinstimmen. — VI ergab bei Acylierung mit entspr. Acylchloriden Benzoesäure-[6'-(4'-acetamidobenzolsulfonamido)-resorcy-(3')]-ester u. -[6'-nicotinamidoresorcy-(3')]-ester; aus ersterem entstand durch Säurehydrolyse I, aus letzterem 4-Nicotinamidoresorcin.

Versuche: III, F. 132—133°, aus 44 g Resorcin + 56 g Benzoylchlorid in W. in Ggw. von Soda u. NaHSO<sub>3</sub> unter Rühren; 53 g (Ausbeute). — VIII, F. 189°, aus vorst. Verb. in Essigsäure durch Nitrierung nach KAUFFMANN u. KUGEL (Ber. dtsh. chem. Ges. 44. [1911.] 754); 39%. Daneben IX, F. 124°; 44%. — Benzoesäure-[4'-benzolazoresorcy-(3')]-ester (VII), C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 192°, durch Diazotierung von Anilin in 5 n HCl bei 0—5°, Zers. von HNO<sub>2</sub> mit Harnstoff, Neutralisieren mit NaHCO<sub>3</sub>, Zufügen zu III in A., Sättigen mit Na-Acetat, 12 Std. Stehen, Verdünnen, Aufnehmen des Nd. in Bzl. + Aceton u. Fällen mit PAe.; gelbe Nadeln; 60%. — 4-Benzolazoresorcin, F. 169—170°, aus vorst. Verb. + 5%ig. wss. alkoh. NaOH durch Stehen; aus A. gelbe Kristalle. — IV, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S, F. 199—200°, durch Diazotierung von p-Aminobenzolsulfonamid u. Kuppeln mit III, Gießen in HCl, Aufnehmen in A. + Bzl. u. Fällen mit PAe.; gelbe Kristalle; 58%. — II, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, F. 207°, a) aus IV + KOH in A. u. Gießen in verd. HCl; rote Prismen aus sd. A.; b) aus diazotiertem p-Aminobenzolsulfonamid u. Resorcin in Alkali; bei Verwendung von überschüssigem Alkali entsteht 4.6-Bis-[4'-sulfonamidobenzolazo]-resorcin, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, F. > 300° (Pyridin + A.). — 2'-4'-Dioxybenzanilid, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, F. 193,5°, a) aus VII u. NaHSO<sub>3</sub> durch Erwärmen in 50%ig. A. u. Gießen in 20%ig. NaCl-Lsg.; Nadeln aus Bzl.; 87%; b) aus IV + NaHSO<sub>3</sub>; 93%; c) durch Red. von VIII; 20%; bildet bei Methylierung mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Alkali V, F. 173°. — Benzoesäure-[6'-aminoresorcy-(3')]-ester (VI), C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, F. 177—178°, aus IX in 50%ig. A. durch Red. mit NaHSO<sub>3</sub>; glänzende Platten aus A.; 58%. — Benzoesäure-[6'-(4'-acetamidobenzolsulfonamido)-resorcy-(3')]-ester, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, F. 206 bis 207°, aus 4-Acetamidobenzolsulfonfylchlorid in Aceton + VI in Aceton + Pyridin durch 15 Min. Kochen, Ansäuern mit Essigsäure u. Verdünnen; Prismen aus 50%ig. Essigsäure; 88%. — I, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 176°, aus vorst. Verb. durch 2 1/2 Std. Kochen mit 20%ig. alkoh. HCl; Nadeln aus A.; 32%. — Benzoesäure-[6'-nicotinamidoresorcy-(3')]-ester, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 212°, aus VI + Nicotinychlorid in Aceton + Pyridin, Ansäuern mit HCl u. Verdünnen; 80%. — 4-Nicotinamidoresorcin, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 243°, durch Verseifung vorst. Verb. mit KOH wie oben; Nadeln aus Aceton; 56%. (J. chem. Soc. [London] 1945. 436—38. Juli. London, Coll. of the Pharmaceut. Soc.) LEHWALD. 1090

Lawrence H. Amundsen und Lena A. Malentacchi, N<sup>1</sup>-[Aminoalkyl]-sulfanilamide und N<sup>1</sup>-[Acetamidoalkyl]-sulfanilamide. Die N<sup>1</sup>-Aminoalkylsulfanilamide wurden durch Kondensation monoacetylierter aliph. Diamine mit N-Acetylsulfanilylchlorid (I) u. darauffolgende hydrolyt. Abspaltung der Acetylgruppen hergestellt, während die N<sup>1</sup>-Acetaminoalkylsulfanilamide durch Kondensation mit p-Nitrobenzolsulfonfylchlorid (II) u. anschließende Red. der Nitrogruppen erhalten wurden. Aus den nicht substituierten aliph. Diaminen wurden die Bissulfanilamide hergestellt. Als alkal. Kondensationsmittel diente Na-Hydrogencarbonat.

Versuche: *N*-[ $\beta$ -Acetamidoäthyl]-*p*-nitrobenzolsulfonamid (III), C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S, F. 147,5—148,5°, durch 7std. Schütteln von *N*-Acetyläthylendiamin (IV) u. Na-Hydrogencarbonat in W. mit II in Chlf.; 11,34% (Ausbeute). — *N*-[ $\gamma$ -Acetamidopropyl]-*p*-nitrobenzolsulfonamid (V), C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S, F. 162,8—163,8°, aus *N*-Acetyltrimethylendiamin (VI) u. II; 63,33%. — *N*.*N*'. Trimethylenbis-[*p*-nitrobenzolsulfonamid], C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, F. 224,5—225,5°, aus II u. Trimethylendiamin in 6*n* NaOH. — *N*.*N*'. Äthylenbis-[*p*-nitrobenzolsulfonamid], C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, F. 282,1—283,2°, aus II u. Äthylendiamin. — *N*.*N*'. Tetramethylenbis-[*p*-nitrobenzolsulfonamid], C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, F. 205—206°, aus II u. Tetramethylendiamindihydrochlorid. — *N*<sup>4</sup>.*N*<sup>1</sup>. [β-acetamidoäthyl]-sulfanilamid, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, F. 176,0—176,5°, durch Schütteln von I u. IV mit Na-Hydrogencarbonat in W. u. Chlf.; 43,1%. — *N*<sup>1</sup>-[β-Acetamidoäthyl]-sulfanilamid, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, F. 225,2—225,7°, durch Red. von III mit RANEY-Ni u. H<sub>2</sub> bei Zimmertemp. u. 3 at; 44,0%. — *N*<sup>4</sup>.*N*<sup>1</sup>. Acetyl-*N*<sup>1</sup>-[ $\gamma$ -acetamidopropyl]-sulfanilamid, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, F. 150,6—151,6°, aus I u. IV durch 7std. Schütteln mit Na-Hydrogencarbonat in W. u. Chlf.; 33,6%. — *N*<sup>1</sup>-[ $\gamma$ -Acetamidopropyl]-sulfanilamid, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, F. 161,0—161,5°, durch Red. von V mit RANEY-Ni u. H<sub>2</sub> bei Zimmertemp. u. 3 at; 14,9%. — *N*<sup>1</sup>-[ $\gamma$ -Aminopropyl]-sulfanilamididihydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S, F. 130—133° (Zers.). — *N*<sup>1</sup>.*N*<sup>1</sup>. Trimethylenbis-[*N*<sup>4</sup>-acetylsulfanilamid], C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, F. 224,5—225,5°. — *N*<sup>1</sup>.*N*<sup>1</sup>. Tetramethylenbis-[*N*<sup>4</sup>-acetylsulfanilamid], C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, F. 218°. Die erstarrte Verb. schmilzt bei 241—242°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 584—85. April 1946. Staten Island, N. Y., U. S. Public Health Serv., Venereal Disease Res. Labor.) S. BRANDT. 1090

Tod W. Campbell und James D. McCullough, *Die Synthese unsymmetrischer Selenide*. Vff. stellen *asymm.* Selenide nach folgenden 2 Verff. dar: (A) R<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> + R'MgBr = RSeR' + RSeMgBr; (B) R'SeBr + R<sub>2</sub>Hg = RSeR' + RHgBr. — Fl. Selenide werden neben der Dest. durch Überführen in die Dibromide bzw. Dichloride gereinigt. Aus den Dibromiden lassen sich nach dem Lösen in Aceton durch Wasserzugabe (LEICESTER, C. 1936. I. 2535.) die Selenide zurückgewinnen; die Dichloride werden mit Zn-Staub in CCl<sub>4</sub> oder mit einer wss. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. in die Selenide überführt.

Versuche: *Darst. von Diseleniden*, 1. gewöhnliches Se mit Methanol anrühren u. mit 3 mol. wss. KCN-Lsg. versetzen, 30 Min. auf Sandbad erhitzen, Filtrat enthält Selenocyanat, das in Arylselenocyanat (I) nach BEHAGEL u. ROLLMAN (J. prakt. Chem. 123. [1929.] 336) überführt wird, I mit 20%ig. alkoh. KOH behandeln. — 2. Aus gereinigtem Se Selenophenole nach FOSTER (C. 1946. I. 1220) herstellen, durch Selenophenollsg. O<sub>2</sub> oder Luft durchleiten. — *Darst. von Seleniden (einfache Bzl.-Deriv.) nach Verf. A*: Zugabe des Diselenides R<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (gelöst in absol. Ae. oder Bzl.) zu dem im Überschuß vorhandenen GRIGNARD-Reagens, nach Kühlung in NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. gießen, äther. Schicht mit 2*n* NaOH schütteln u. ansäuern, Vakuumdest.; 80% (Ausbeute). — *Darst. von Seleniden nach Verf. B*: Zugabe von Brom zu Diaryldiselenid in CCl<sub>4</sub>, diese Lsg. zu Quecksilberdiaryl (II) in CCl<sub>4</sub> gießen, nach Istd. Stehen filtrieren, Filtrat dest., feste Selenide in Methanol umkrist.; fast 100%. — Nach vorst. Verff. wurden folgende Selenide dargestellt: *Di-p-tolylselenid*. — *4-Bromdiphenylselenid*. — *4-Methyldiphenylselenid*. — *4-Methoxydiphenylselenid*. — *Phenylbutylselenid*. — *Phenylbenzylselenid*. — *Di- $\alpha$ -naphthylselenid*. — *4-Chlor-4'-methyldiphenylselenid*, F. 72—73°. *Dibromid*, F. 120°. — *3-Chlordiphenylselenid*, Kp.<sub>28</sub> 200—205°. *Dichlorid*, F. 102—104°. — *2-Phenyl-4'-methyldiphenylselenid*, F. 80°. *Dichlorid*, Zers. unter HCl-Entw. bei ~160°. — *Phenyl- $\alpha$ -naphthylselenid*, Kp.<sub>1</sub> 180°. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1965—66. 15/11. 1945. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Chem.) KIRSTEN. 1090

John T. Sheehan, *Die Synthese des 2,4-Dichlorpropiofenons*. 2,4-Dichlorpropiofenon wurde durch FRIEDEL-CRAFTS-Kondensation von *m*-Dichlorbenzol u. Propionylchlorid erhalten durch Verwendung eines Überschusses an AlCl<sub>3</sub> u. durch längere Erwärmung.

Versuche: *2,4-Dichlorpropiofenon*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>OCl<sub>2</sub>, Kp.<sub>19</sub> 138—140°, aus 0,27 Mol *m*-Dichlorbenzol u. 0,5 Mol Propionylchlorid in CS<sub>2</sub> + 1,2 Mol AlCl<sub>3</sub>, 24 Std. kochen, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5510; D<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,2871; 89% Ausbeute; durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> entsteht in quantitativer Ausbeute *2,4-Dichlorbenzoesäure*, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 158°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1672. Aug. 1946. Rensselaer, N. Y., Winthrop Chemical Co. Inc.) TIMMLER. 1160

Howard G. Walker jr. und Charles R. Hauser, *Die Acetylierung von o-, m- und p-Nitroacetophenon nach der Bortrifluoridmethode*. *m*-Nitrobenzoylacetone, F. 113,5 bis 114,5° (A.), durch Sättigen einer Lsg. von *m*-Nitroacetophenon in Acetanhydrid



bei 0° mit BF<sub>3</sub> unter Rühren, 20 Min. Kochen der Lsg. mit 13%ig. Na-Acetatlg., Aufnehmen des beim Erkalten anfallenden u. isolierten Nd. in 2%ig. NaOH, Ausäthern u. Ansäuern der wss. Lsg. mit 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 64% (Ausbeute). *Cu-Salz*, F. 227—278°. — *p-Nitrobenzoylacetone*, F. 112—112,8°, analog vorst. Verb.; 66%. *Cu-Salz*, F. ± 320°. — *o-Nitrobenzoylacetone*, F. 54—55°; analog; 68%; gibt bei der RANEY-Ni-Hydrierung bei 60° u. niederem Druck *2-Methyl-4-Oxychinolin*oxyl, F. 245—246°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2742—43. Dez. 1946. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Chem.)

LEHWALD. 1170

Reynold C. Fuson, Robert E. Foster, W. J. Shenk jr. und E. W. Maynert, *Vinylalkohole*. 16. Mitt. *Reduktion gehinderter Diarylketene durch das Grignard-Reagens*. (15. vgl. C. 1946. II. 777.) Ster. gehinderte *Diarylketene* vom Typ des Mesitylphenylketens geben bei der Einw. gewisser GRIGNARD-Reagentien [z. B. tert.-Butyl-MgCl (I) oder Cyclohexyl-MgCl] nicht die erwarteten 2,2-Diaryl-1-alkylvinylalkohole, sondern 2,2-Diarylvinylalkohole, die auf diesem Wege leicht zugänglich sind. Die Meth. wird am Beispiel des 2-Duryl-2-phenylvinylalkohols (II) beschrieben. Ein Vers., 1-Duryl-2-phenyläthylenglykol (III) unter Umlagerung zu II zu dehydrieren, scheiterte.

Versuche: *Durylglykolsäure* (IV), F. 162,5—163° (W.), durch Oxydation von Acetodurool mit SeO<sub>2</sub> in Dioxan u. 10std. Rk. des entstandenen rohen Duryl-glyoxals mit 10%ig. KOH bei 100°. — *Durylphenyldiketonmonohydraxon* (V), C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>, F. 203—204° (im Vakuum, Zers.; aus A.) bzw. 184—187° (an der Luft, Zers.), durch 45std. Kochen von 21,2 g Durylphenyldiketon (VI) (vgl. FUSON u. Mitarbeiter, J. org. Chemistry 10. [1945.] 69) mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (aus 18 g N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 36 g Na-Acetat) in wss. A.; 10 g (Ausbeute). — *Durylphenylessigsäure* (VII), C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, F. 231—233° (Eisessig), a) durch 12std. Kochen von IV mit Bzl. u. SnCl<sub>4</sub>; 74%; b) durch 5tägiges Rühren von V mit HgO + CaSO<sub>4</sub> in Bzl. (wobei jeden 2. Tag einige Tropfen KOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> zugefügt werden), Filtrieren, Eindampfen, Erhitzen (erst auf 115°, dann 2 Std. unter N<sub>2</sub> auf 125°), Aufnehmen in feuchtem Ae. u. Extrahieren mit 10%ig. NaOH; 2%. — *Durylphenylketen* (VIII), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>1</sub> 134—137°, F. 83—84° (aus trockenem PAe.; vielleicht durch VII verunreinigt), durch 12std. Kochen von 15 g VII mit 7,4 g SOCl<sub>2</sub> + 1 cm<sup>3</sup> Pyridin in Bzl.; gelb. — *2-Duryl-2-phenylvinylalkohol* (II), C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O, F. 86—87° (PAe.), durch Zuzügen einer äther. VIII-Lsg. zu sd. äther. I u. 1½std. Kochen; 80%. *Acetylderiv.*, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, F. 130 bis 130,5° (A.). — *1-Duryl-2-phenyläthylenglykol* (III), C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, F. 98—99° (PAe.), durch 8std. Red. von VI mit H<sub>2</sub> + Cu-Chromit bei 150° u. 1850 lbs./sq. in. in alkoh. Lsg.; 70%. *Diacetat*, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, F. 114—115° (A.). Bei 2½std. Kochen von III mit konz. HCl in Eisessig entstand an Stelle des erwarteten II eine farblose Verb. vom F. 108—110°, die keine FeCl<sub>3</sub>-Rk. gab. — *3-Brommesitylphenylessigsäure*, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br, F. 194—195° (A.), a) aus Brommesitylen u. Mandelsäure; 57%; b) durch Bromierung von 15 g Mesitylphenylessigsäure in CCl<sub>4</sub>; 16 g. *Säurechlorid*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>OClBr, F. 85,5—87° (PAe.), mit SOCl<sub>2</sub> in der Kälte (2 Tage); hellorangegeb.; 85,5%. — *3-Brommesitylphenylketen*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>OBr, Kp.<sub>1</sub> 155—157°, Kp.<sub>2</sub> 163°, a) durch Erhitzen von vorst. *Säurechlorid* mit wenig Pyridin; b) aus 31,9 g vorst. *Säure* mit SOCl<sub>2</sub> + Pyridin analog VIII; 12,7 g; red. AgNO<sub>3</sub> zu Ag. — *2-[3-Brommesityl]-2-phenylvinylalkohol*, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>OBr, F. ca. 94—108° (trotz mehrfacher Kristallisationen unscharf), aus 2,8 g vorst. *Ketens* mit überschüssigem tert.-Butyl-MgCl; 2,3 g. *Acetylderiv.*, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>Br, F. 100,5—101,5° (A.). (J. Amer. chem. Soc. 67. 1937—39. 15/11. 1945. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

H. PRACEJUS. 1210

Howard G. Walker jr., Robert Levine, Robert F. Kibler und Charles R. Hauser, *Die Carbäthoxylierung von Äthylphenylacetat und von Äthyl-α-phenyl-n-butyrat unter Verwendung von Natriumamid*. 33. Mitt. über Kondensationen. (32. vgl. C. 1946. I. 1701.) *Diäthyl-n-phenylmalonat* u. *Diäthyl-α-phenyl-α-äthylmalonat* entstehen aus Äthylphenylacetat (I) bzw. Äthyl-α-phenyl-n-butyrat (II) durch Carbäthoxylierung mit Diäthylcarbonat (III) oder Äthylchlorcarbonat (IV) unter Verwendung von NaNH<sub>2</sub>. Die Carbäthoxylierung anderer Ester wird erörtert.

Versuche: *Diäthyl-α-phenylmalonat*, Kp.<sub>2</sub> 127—130°; aus I u. NaNH<sub>2</sub> in fl. NH<sub>3</sub> entsteht das Na-Deriv., das in absol. Ae. mit III umgesetzt wird; 64% (Ausbeute). — *Diäthyl-α-phenyl-α-äthylmalonat*, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>19</sub> 169—171°, durch Umsetzung des aus II u. NaNH<sub>2</sub> in fl. NH<sub>3</sub> sich bildenden Na-Deriv. mit III bzw. IV in absol. Ae.; 40 bzw. 30%. *Phenyläthylbarbitursäure*, F. 173—174°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 672—73. April 1946. Durham, N. C., Army Ind. Hyg. Labor.)

KORBANKA. 1220

Robert E. Lutz und Daniel H. Terry, *Die Acylierung von 1.4-Dimesitylbutantrion-(1.2.4)-enol*. Benzoylierung des Na- oder Ag-Salzes von 1.4-Dimesitylbutantrion-(1.2.4)-enol-(2) (I) unter verschied. Bedingungen ergibt das gelbe *Enol-(2)-benzoat* (III), in bester Ausbeute (60%) mit Benzoylchlorid (II) u. dem I-Na-Salz in Isopropyläther. Aus 1.2-Dimesitylälthylenglykol u. II entsteht 1.2-Dimesityl-glykoldibenzoat (IV). Da IV stabil ist, kann es nicht als Vorläufer des ebenfalls bei der Rk. anfallenden III angesehen werden; da ferner IV durch partielle Hydrolyse mit HCl + Essigsäure in III verwandelt werden kann, muß die Benzoylgruppe in III an der 2. Ketogruppe haften. Katalyt. Hydrierung von III ergibt unter 1 Mol H<sub>2</sub>-Aufnahme über das nichtisolierte 1.4-Dimesityl-1.4-dioxy-2-benzoyloxybutadien-(1.3) nach Zusatz von Piperidin 1.2-Dimesitylälthylen u. Benzoesäure, bei Stehen ohne Piperidin 2-Benzoyloxy-1.4-dimesitylbutandion-(1.4), das zu 1.2-Mesityl-älthanol hydrolysiert wurde, wobei gleichzeitig auch Oxydation zu I stattgefunden haben mag. 1.4-Dimesitylbutantrion-(1.2.4)-enol-(2)-acetat entsteht aus I-Na-Salz durch Acetylierung zum 1.2-Dimesityl-glykoldiacetat u. partielle Hydrolyse. Die Ergebnisse zeigen somit, daß im Gegensatz zu 1.2-Diphenylbutantrion-(1.2.4) (vgl. C. 1939. II. 3409) in I vorwiegend Acetylierung des O-Atoms in 2-Stellung stattfindet.

Versuche: 1.4-Dimesitylbutantrion-(1.2.4)-enol-(2)-benzoat (III), C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>, F. 141—141,5° (A.), a) aus I-Na-Salz + II in absol. Isopropyläther durch 4std. Kochen, Filtrieren u. Vakuumabdampfen; 60%; b) aus dem Ag-Salz; 41%; c) aus dem Na-Salz in 10%ig. NaOH + II; gelbe Prismen; 24%; liefert bei Hydrolyse mit Alkali oder mit HCl + Essigsäure I; ergibt bei Hydrierung über PtO<sub>2</sub> in A., Zufügen von wenig Piperidin u. 10std. Stehen nach Filtrieren u. Eindampfen 65% Dimesitylälthylen u. wenig Benzoesäure. — Mesityl-glyoxyssäure, F. 114—115° aus III durch 8std. Ozonisierung in Chlf. bei 0°, Vakuumabdampfen, Ausziehen mit NaHCO<sub>3</sub>, dann mit Ae. u. erneute O<sub>3</sub>-Behandlung des Ätherrückstands; aus den NaHCO<sub>3</sub>-Auszügen nach Ansäuern, Extrahieren u. Dest. u. mehrfache Wiederholung des Prozesses; 43%. Daneben 46% Benzoesäure u. 31% Mesitylsäure. — 2-Benzoyloxy-1.4-dimesitylbutandion-(1.4), C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, F. 153,5—154° (A.), aus III in A. durch Hydrierung über PtO<sub>2</sub>, 24std. Stehen unter H<sub>2</sub>, Filtrieren u. Eindunsten; 40%; liefert bei Hydrolyse mit HCl + Essigsäure bei 1½std. Kochen ein I u. 1.2-Dimesitylälthanol. — 2.3-Dibenzoyloxy-1.4-dimesitylbutandion-(1.4) (1.2-Dimesityl-glykoldibenzoat; IV), C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>, F. 162° (A.), aus 2 g nachst. Verb. + II durch 6std. Kochen; 1,4 g. Aus der Mutterlauge III. — 2.3-Dioxy-1.4-dimesitylbutandion-(1.4) (1.2-Dimesityl-glykol; V) liefert I bei kurzem Behandeln mit 5%ig. NaOH auf 60—70°. — I-Ag-Salz, aus 3,5 g des Na-Salzes in sd. W. + AgNO<sub>3</sub>; 4,2 g; dunkelt bei längerem Stehen nach. — I-Acetate, F. 144° (A.), aus I-Na-Salz + Acetylchlorid in Isopropyläther durch 4std. Kochen; 72%; bei Verwendung des Ag-Salzes 35%. — 2.3-Diacetoxy-1.4-dimesitylbutandion-(1.4) (1.2-Dimesityl-glykoldiacetat), F. 181° (A.), aus V + Acetanhydrid bei 0° + wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Gießen in W.; 63%; ergibt bei Hydrolyse mit NaOCH<sub>3</sub> I, bei Hydrolyse mit konz. HCl + Essigsäure vorst. Verbindung. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1375—77. Juni 1942. Charlottesville, Va., Univ., Cobbs Chem. Labor.)

LEHWALD. 1250

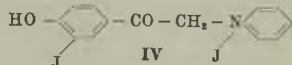
Arnold C. Ott, Leonard A. Mattano und Gerald H. Coleman, *Die Darstellung von Oxyphenylalkansäuren durch die Willgerodt-Reaktion*. (Vgl. C. 1948. I. 229.) Beschreibung der Darst. von *o*-, *m*- u. *p*-Oxyphenylelessigsäure, von β-[*p*-Oxyphenyl]-propionsäure u. von *p*-Oxyphenylacetamid nach der WILLGERODT-KINDLER-Reaktion. — *p*-Oxyphenylacetamid, F. 172—174° (W.), durch 12std. Erhitzen von 1 Mol *p*-Oxyacetophenon (I), 2,6 Mol S u. 5,3 Mol 43%ig. wss. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S u. 470 g Isopropanol in einer Stahlbombe bei 160°/800 lbs./sq. in., 3std. Abdampfen, Neutralisieren mit Essigsäure auf pH 7 u. Einengen des Filtrats; 67,5% (Ausbeute). — *p*-Oxyphenylelessigsäure, F. 145—147° (W.), a) analog vorst. Verb. aus I; nach 9std. Kochen Extrahieren mit NaOH, 6std. Kochen des alkal. Filtrats, Ansäuern mit konz. HCl, Aussalzen mit NaCl, Ausziehen mit Methylälthylketon u. Abdampfen; 62%; an Stelle von Isopropanol wurden auch Dioxan, CH<sub>3</sub>OH, A., tert.-Butanol, 2-Äthoxyäthanol u. Ae. mit gleichem oder geringerem Erfolg verwendet; b) analog a) in halbtechn. Maßstab (20 lbs. I); 45%. — *m*-Oxyphenylelessigsäure, F. 128,5 bis 130° (Bzl./Aceton), aus *m*-Oxyacetophenon wie vorst. a) in 12 Std. bei 160°; 41%. — *o*-Oxyphenylelessigsäure, F. 145—147° (Bzl./Aceton), analog aus *o*-Oxyacetophenon in 8 Std. bei 155—158°; 81%. — β-[*p*-Oxyphenyl]-propionsäure, F. 128,5—129,5°, analog aus *p*-Oxypropiofenon in Dioxan in 12 Std. bei 160°; 41,5%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2633—34. Dez. 1946. Midland, Mich., Dow Chem. Co., Organ. Res. Labor.)

LEHWALD. 1250



**Charles D. Hurd, Otis E. Fancher und William A. Bonner, Salicylbutylamid und o-Nitroacetophenon-2.4-dinitrophenylhydrazon. Salicylsäure-n-butylamid, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>15</sub> 153—156°, durch 7std. Kochen von 108 g Salicylsäuremethylester u. 60 g n-Butylamin u. Abdampfen bis 160°/30 mm; viscoser, farbloser Syrup; 125 g (Ausbeute). — o-Nitroacetophenon-2.4-dinitrophenylhydrazon, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, F. 152 bis 154° (korr.; A.), aus o-Nitroacetophenon u. 2.4-Dinitrophenylhydrazin (kurzes Kochen in alkoh. HCl). (J. Amer. chem. Soc. 68. 2745. Dez. 1946. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.)** LEHWALD. 1250

**L. Carroll King, Margaret McWhirter und Daniel M. Barton, Die Reaktion von Oxyacetophenonen mit Jod und Pyridin und die Darstellung von Oxybenzoesäuren.** Bei der Rk. von Oxyacetophenonen (I) mit J<sub>2</sub> u. Pyridin (II) werden im Falle von m- u. p-I Gemische von 1-[Oxybenzoylmethyl]-pyridiniumjodiden (III) u. 1-[Oxy-monojodbenzoylmethyl]-pyridiniumjodiden (z. B. IV) bzw., im Fall von o-I, nur III erhalten. Durch alkal. Spaltung werden aus III die entsprechenden Oxybenzoesäuren (V) dargestellt.



Versuche: o- u. p-I durch FRIES-Umlagerung; u. a. 4-Oxy-3-methylacetophenon (VI), von der Lit. abweichender F. 108—109° (verd. A.). — m-Aminoacetophenon (VII), F. 96—97° (W. u. A.), durch Zugeben von 1 Mol m-Nitroacetophenon zur Lsg. von 3,5 Molen SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in 700 cm<sup>3</sup> konz. HCl bei 10° (heftige Rk.; unter 85° durch Kühlen), dann kurzes Kochen, Kühlen, Filtrieren des VII·SnCl<sub>4</sub> u. Zers. in 30%ig. NaOH; 102 g (Ausbeute). — m-Oxyacetophenon (VIII), F. 94,5—95°, durch Diazotieren u. Erhitzen des Diazotats aus VII, 48%. — Rk. mit J<sub>2</sub> u. II: 0,1 Mol I, 40 g II u. 0,1 Mol J<sub>2</sub> werden 1 Std. erhitzt (Bad 100°), nach 16 Std. mit Ae. behandelt u. dann mit W.; der Rückstand (III) krist. aus W. oder verd. A.; ungelöst bleiben dabei jodierte III (z. B. IV). — Perchlorate nach Lösen der Jodide in W. durch Behandeln mit HClO<sub>4</sub>, 80—95% (Ausbeuten). — Oxybenzoesäuren (V), durch Behandeln der III mit wss. NaOH (vgl. KING, C. 1945. II. 1016). — 1-(Benzoylmethyl)-pyridiniumjodide: 2'-Oxy-, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NJ, F. 211—215°; 55% (Ausbeute). Perchlorat, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>NCl, F. 193—196°. — 3'-Oxy-, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NJ, F. 223—228°, aus m-I neben der nachst. Verb.; 25%. Perchlorat, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>NCl, F. 224—226°. — 3'-Oxy-4'-jod-, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NJ<sub>2</sub>, F. 239—242°, 2,5%. Perchlorat, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>NClJ, F. 260 bis 263°. — 4'-Oxy-, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NJ, F. 215—219°, aus p-I neben IV; 31%. Perchlorat, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>NCl, F. 181—183°. — 4'-Oxy-3'-jod- (IV), C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NJ<sub>2</sub>, F. 235—240°; 18%. Perchlorat, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>NClJ, F. 253—257°. — 2'-Oxy-5'-methyl-, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NJ, F. 180—182°; 69%. Perchlorat, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>NCl, F. 201—203°. — 2'-Oxy-4'-methyl-, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NJ, F. 215—217°; 48%. Perchlorat, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>NCl, F. 212—215°. — 2-Oxy-3'-methyl-, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NJ, F. 217—218°; 47%. — Perchlorat, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>NCl, F. 225 bis 235°. — 4'-Oxy-3'-methyl-, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NJ, F. 220—227°, neben der nachst. Verb.; 19%. Perchlorat, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>NCl, F. 237—240°. — 4'-Oxy-5'-jod-3'-methyl-, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NJ<sub>2</sub>, F. 227—232°; 5%. Perchlorat, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>NClJ, F. 239—242°. — 4'-Oxy-2'-methyl-, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NJ, F. 246—248°, neben der nachst. Verb.; 6%. Perchlorat, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>NCl, F. 195—199°. — 4'-Oxy-5'-jod-2'-methyl-, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NJ<sub>2</sub>, F. 240—244°; 22%. Perchlorat, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>NClJ, F. 260—266°. — 2',4'-Dioxy-, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NJ, F. 241—242°, aus Resacetophenon; 60%. Perchlorat, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>NCl, F. 253—255°. — Benzoesäuren: 2-Oxy-, F. 156—158°; 85%. — 3-Oxy-, F. 197—201°; 40%. — 3-Oxy-4-jod-, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>J, F. 226—230° (Nadeln, gehen bei 150—180° in kompakte Masse über); 95%. — 4-Oxy-, F. 212—213°; 98%. — 4-Oxy-3-jod-, F. 172—175°; 79%. Methyläther, F. 238—240°. — 2-Oxy-5-methyl-, F. 148—150°; 95%. — 2-Oxy-4-methyl-, F. 172—174°; 44%. — 2-Oxy-3-methyl-, F. 158—160°; 75%. — 4-Oxy-3-methyl-, F. 172—174°; 75%. — 4-Oxy-5-jod-3-methyl-, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>J, F. 216—218°; 67%. — 4-Oxy-2-methyl-, F. 177—179°; 82%. — 4-Oxy-5-jod-2-methyl-, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>J, F. 210—212°; 61%. — 2,4-Dioxy-, F. 218—219°; 72%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2089—92. Dez. 1945. Evanston, Illinois, N.-W. Univ., Chem. Labors.)

F. J. MEYER. 1250

**Alfred Russell und W. G. Tebbens jr., Chemische Konstitution und Gerbwirkung.**

1. Mitt. Einfache und Polyester der Gallussäure. Vff. synthetisierten verschied. einfache Ester vom Typ (HO)<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·COOR u. Polyester u. prüften ihre gerber. Eigg. im Vgl. zu Gallotannin (= Penta-m-digalloylglucose). Keine Gerbwirkg. auf Kalbsblöße zeigten: Gallussäure (I), I-methyl-, (HO)<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·COO·CH<sub>3</sub>, -äthyl-, -n-propyl-, -isopropyl-, -n-butyl-, -n-amyl-, -n-hexyl-, [(HO)<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·COO·CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, ester, Glykol, Glycerin, dl-Erythrit, d-Arabit, Sorbit, sehr geringe: Digalloylglykol, Trigalloylglycerin, deutliche: Tetra- (HO)<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·COO·CH<sub>2</sub>

galloyl-dl-erythrit, Pentagalloylarabit, Hexagalloylmannit, Hexagalloylsorbit, sehr gute: Gallotannin.

Versuche: Durch Sättigung einer Lsg. von I in dem betreffenden Alkohol mit wasserfreiem HCl u. anschließend 4std. Sieden unter Rückfluß wurden dargestellt: Gallussäure-n-amyloster, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, F. 127°, 58% (Ausbeute), aus Bzl. feine Platten. Gibt mit Fe-Alaun-Lsg. (II) blauschwarze Färbung. — I-n-hexylester, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, F. 92°, 48%, aus Bzl. Platten. Gibt mit II blauschwarze Färbung. — Nach FISCHER aus dem entsprechenden Polyalkohol u. Triacetylgalloylchlorid (F. 104°) in Chlf. u. Chinolin wurden dargestellt: Penta-[triacetylgalloyl]-d-arabit, C<sub>70</sub>H<sub>82</sub>O<sub>40</sub>, F. 72° (Sintern), 93%, gelbbraune, bröckelige, geschmack- u. geruchlose Masse, gibt keine Farbkr. mit II. Daraus durch alkal. Verseifung unter Luftausschluß Pentagalloyl-d-arabit, C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>O<sub>25</sub>, F. 83° (Sintern), blaßgelbbraune, bröckelige Masse. Gibt mit II blauschwarze Färbung. — Hexa-[triacetylgalloyl]-sorbit, F. 106° (Sintern), geruch- u. geschmacklos. Gibt mit II keine Farbreaktion. Daraus ebenso: Hexagalloylsorbit, C<sub>48</sub>H<sub>38</sub>O<sub>30</sub>, F. 76° (Sintern), sandige Masse. Gibt mit II eine blaue Färbung. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2274—76. Okt. 1942. Chapel Hill, N. C., Univ., Dep. of Chem.)

GERHARD MÜLLER. 1250

Charles Dufraise und André Allais, Die direkte Synthese von Benzoylbenzoesäureestern durch Friedel-Crafts-Reaktion. In besserer Ausbeute als bei der FRIEDEL-CRAFTS-Kondensation von Phthalanhydrid mit Benzol u. dessen substituierten Derivv. lassen sich 2-Benzoylbenzoesäurederivv. durch Kondensation mit Phthalsäuremonochloridmonomethylester (I) in Ggw. von 2—3 Molen AlCl<sub>3</sub> herstellen. Es entstehen hierbei die 2-Benzoylbenzoesäuremethylester. Da I gegenüber Wärme instabil ist, müssen bei den Rkk. niedrige Temp. (nicht über 50°) eingehalten werden. Andere Monoester von Phthalsäuremonochlorid sind entweder wegen ihrer größeren Instabilität oder wegen ihrer Herstellungsschwierigkeiten zur Synth. ungeeignet. Auch bei Verwendung von I entstehen gewöhnlich infolge Zers. von I zu Phthalanhydrid in geringer Menge die freien 2-Benzoylbenzoesäuren. Als Lösungsm. erwies sich CS<sub>2</sub> als am geeignetesten; je nach dem verwendeten Kondensationspartner von I ergibt Fe-armes oder Fe-reiches (bis 1%) AlCl<sub>3</sub> die besten Ausbeuten. Die Entstehung von Pseudoformen (Phthalide) von 2-Benzoylbenzoesäure konnte nicht beobachtet werden. N-Acetyl-p-anisidin, Acetanilid u. p-Dichlorbenzol ließen sich nicht kondensieren.

Versuche: Phthalsäuremonochloridmonomethylester (I), durch 20 Min. langes Erhitzen von Phthalsäuremonomethylester u. SOCl<sub>2</sub> bei 45—50° u. Abdest. im Vakuum; gegenüber Wärme instabil. — 2-[4'-Methoxybenzoyl]-benzoesäuremethylester, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, F. 81—82°, durch ½std. Zufügen von 2—3 Molen AlCl<sub>3</sub> zu 1 Mol I u. Anisol in CS<sub>2</sub> bei Raumtemp. (nicht über 50°), 1std. Stehen, Zers. mit Eis/HCl, Abdampfen der organ. Schicht u. Abblasen des überschüssigen Anisols mit Wasserdampf; 70% (Ausbeute). — 2-Benzoylbenzoesäuremethylester, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, F. 51—52°, wie vorst. aus I, Bzl. u. AlCl<sub>3</sub> ohne CS<sub>2</sub>; 70%. — 2-[2'-4'-Dimethylbenzoyl]-benzoesäuremethylester, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, F. 69—70°, Kp.<sup>25-10</sup> 160—164°, aus I, m-Xylol u. Fe-haltigem AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub>; bis 90%. Freie Säure, F. 145—146°. — 2-[3'-4'-Dimethoxybenzoyl]-benzoesäuremethylester, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, F. 106—107°, aus I u. Veratrol; 65%. Freie Säure, F. 237—238°. — 2-[2'-4'-Dimethoxybenzoyl]-benzoesäuremethylester, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, F. 96—97°, aus I u. Dimethylresorcin; 65%. — 2-[2'-5'-Dimethoxybenzoyl]-benzoesäuremethylester, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, F. 85—86°, aus I u. Dimethylhydrochinon; 90%. — 2-[2'-Methoxy-5'-chlorbenzoyl]-benzoesäuremethylester, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Cl, F. 93—94°, aus I u. p-Chloranisol mit Fe-freiem AlCl<sub>3</sub> ohne CS<sub>2</sub>; 50%. Freie Säure, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cl, F. 137—138°. — 2-[4'-Dimethylaminobenzoyl]-benzoesäuremethylester, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, F. 117—118°, aus I u. Dimethylanilin, aber Zers. des Komplexes mit Eis/NaOH; 60%. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 531—35. Nov./Dez. 1944. Paris, École de Phys. et de Chim. ind., Labor. de Chim. org.)

LEHWALD. 1270

Herman Alexander Bruson und Thomas W. Riener, Die Chemie des Acrylonitrils. 2. Mitt. Reaktionen mit Ketonen. (1. vgl. C. 1946. II. 1393; 3. vgl. C. 1945. I. 763.) Durch Rk. von Ketonen u. Acrylonitril (I) bei Ggw. starker Alkalien hergestellte cyanäthylierte Prodd. werden zu Polycarbonsäuren verseift. Arylmethylketone geben tri-, Propiophenon u. Desoxybenzoin di-, Cycloalkanone tetra-substituierte Derivate. Aus Aceton werden tri- u. tetracyanäthylierte Verb., aus den Homologen nur di- u. trisubstituierte erhalten. Acetessigeste liefert disubstituierte Derivate.

Versuche: Folgende 1.1.1-Tri-[β-cyanäthyl]-arylmethylketone der Zus. RCOC(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)<sub>3</sub> wurden durch Rk. von I mit einem Arylmethylketon in Dioxan oder



tert. Butanol u. etwas Triton B (II) bei 30—40° dargestellt:  $R = C_6H_5$ ,  $C_{17}H_{17}ON_3$ , F. 128—129°; 79% (Ausbeute). —  $R = 2$ -Naphthyl,  $C_{21}H_{19}ON_3$ , F. 122°. —  $R = p$ -Phenylphenyl,  $C_{23}H_{21}ON_3$ , F. 178°. —  $R = p$ -Methoxyphenyl,  $C_{18}H_{19}O_2N_3$ , F. 133°. —  $R = p$ -Methylphenyl,  $C_{18}H_{19}ON_3$ , 161—162°. —  $R = 2.4.6$ -Trimethylphenyl,  $C_{20}H_{23}ON_3$ , F. 126°. —  $R = p$ -Chlorphenyl,  $C_{17}H_{16}ON_3Cl$ , F. 141—142°. —  $R = p$ -Bromphenyl,  $C_{17}H_{16}ON_3Br$ , F. 151—152°. — Folgende 1.1.1-Tri- $[\beta$ -carboxyäthyl]-arylmethylketone der Zus.  $RCOC(CH_2COOH)_3$  wurden durch 4—12std. Kochen vorst. Verb. mit NaOH oder KOH, Ansäuern mit konz. HCl u. Umkristallisieren dargestellt:  $R = Phenyl$ ,  $C_{17}H_{20}O_7$ , F. 143—145°; 80%. —  $R = 2$ -Naphthyl,  $C_{23}H_{22}O_7$ , F. 173—174°. —  $R = p$ -Phenylphenyl,  $C_{23}H_{24}O_7$ , F. 236—238°. —  $R = p$ -Methoxyphenyl,  $C_{18}H_{22}O_8$ , F. 219°. —  $R = p$ -Methylphenyl,  $C_{18}H_{22}O_7$ , F. 226°. —  $R = p$ -Chlorphenyl,  $C_{17}H_{19}O_7Cl$ , F. 225—227°. —  $R = p$ -Bromphenyl,  $C_{17}H_{19}O_7Br$ , F. 241—243°. —  $\gamma$ -Benzoyl- $\gamma$ -methylpimelinsäuredinitril,  $C_{15}H_{16}ON_2$ , F. 66°, aus Propiophenon u. I in Dioxan mit etwas II. —  $\gamma$ -Benzoyl- $\gamma$ -methylpimelinsäure,  $C_{15}H_{18}O_5$ , F. 166—167°, aus vorst. Verb. u. NaOH nach 6,5std. Kochen. —  $\gamma$ -Benzoyl- $\gamma$ -phenylpimelinsäuredinitril,  $C_{20}H_{18}ON_2$ , F. 149—150°, aus Desoxybenzoin u. I. —  $\gamma$ -Benzoyl- $\gamma$ -phenylpimelinsäure,  $C_{20}H_{20}O_5$ , F. 172—173°. — 2-Di- $[\beta$ -cyanäthyl]-tetralon-(1),  $C_{16}H_{16}ON_2$ , F. 80°, aus  $\alpha$ -Tetralon u. II in Dioxan mit etwas II nach 24std. Rühren, Neutralisieren mit verd. HCl u. fraktionierte Dest., fraktionierter Kp<sub>1</sub> 250—260° (aus A. umkrist.). — 2.2.6-Tri- $[\beta$ -cyanäthyl]-6-methylcyclohexanon,  $C_{16}H_{21}ON_3$ , F. 69—70°, durch 18std. Rühren von o-Methylcyclohexanon u. I mit II in Bzl. Ansäuern mit verd. HCl, Dest. des Rückstandes nach Einengen im Vakuum, Kp<sub>1-2</sub> 270—285°, umkrist. aus Methanol. — 2.2.5.5-Tetra- $[\beta$ -cyanäthyl]-cyclopentanon,  $C_{17}H_{20}ON_4$ , F. 175°, aus Cyclopentanon u. I in Bzl. mit II bei 30—40°, Kristalle aus Methyläthylketon oder Glykolmonomethyläther; 97%. — 2.2.5.5-Tetra- $[\beta$ -carboxyäthyl]-cyclopentanon,  $C_{17}H_{24}O_9 \cdot H_2O$ , F. 173°, durch 23std. Kochen vorst. Verb. mit wss. KOH u. Ansäuern mit konz. HCl (Kristalle aus W.). — 2.2.6.6-Tetra- $[\beta$ -cyanäthyl]-cyclohexanon (III),  $C_{18}H_{22}ON_4$ , F. 165°, durch Rk. von 1 Mol Cyclohexanon (IV) u. 4 Molen I in tert.-Butanol mit 40%ig. KOH bei 35—45°, Nadeln aus Aceton; 88%. — 4-methylcyclohexanon,  $C_{10}H_{20}O$ , F. 138°. — 4-tert.-amylcyclohexanon,  $C_{23}H_{32}ON_4$ , F. 145°. — 4-tert.-octylcyclohexanon,  $C_{26}H_{38}ON_4$ , F. 155—156°. — 4-cyclohexylcyclohexanon,  $C_{24}H_{36}ON_4$ , F. 223—224°. — 2.2.6.6-Tetra- $[\beta$ -carboxyäthyl]-cyclohexanon,  $C_{18}H_{26}O_9$ , F. 178—180°, durch 5std. Kochen von III mit wss. KOH u. Ansäuern mit konz. HCl, Kristalle aus Wasser. — 4-methylcyclohexanon,  $C_{10}H_{20}O$ , F. 205—206°. — 4-tert.-amylcyclohexanon,  $C_{23}H_{36}O_9$ , F. 205°. — 4-tert.-octylcyclohexanon,  $C_{26}H_{42}O_9$ , F. 185—186°. — 4-cyclohexylcyclohexanon,  $C_{24}H_{36}O_9$ , F. 205—206°. — 2- $[\beta$ -Cyanäthyl]-cyclohexanon,  $C_9H_{13}ON$ , Kp<sub>10</sub> 138—142°, durch Rk. mol. Mengen von I u. IV mit II bei 35—40°, Ansäuern mit verd. HCl u. Dest., daneben ein Dicyanäthylcyclohexanon,  $C_{12}H_{16}ON_2$ , F. 69°, Kp<sub>1</sub> 195—198°. — 4.4-Di- $[\beta$ -cyanäthyl]-2.2.5.5-tetramethyltetrahydrofuranon-(3),  $C_{14}H_{20}O_2N_2$ , F. 153°, aus I u. 2.2.5.5-Tetramethyltetrahydrofuranon-(3) in Dioxan mit II bei 35—40°, Neutralisieren mit verd. HCl, aus A. Nadeln. — 4.4-Di- $[\beta$ -carboxyäthyl]-2.2.5.5-tetramethyltetrahydrofuranon-(3),  $C_{14}H_{22}O_6$ , F. 170—171°, durch 8std. Kochen vorst. Verb. mit wss. NaOH u. Ansäuern mit konz. HCl. — 1.3-Diphenyl-1.1.3-tri- $[\beta$ -carboxyäthyl]-propanon-(2),  $C_{24}H_{26}O_7$ , F. 205°, aus I u. Dibenzylketon in Dioxan mit etwas II, 8,5std. Kochen der sirupösen Cyanäthylverb. mit wss. NaOH u. Ansäuern mit HCl. — 2.4.4-Tri- $[\beta$ -cyanäthyl]-pentanon-(3),  $C_{14}H_{19}ON_3$ , F. 90—91°, aus I u. Diäthylketon in tert.-Butanol mit II, Ansäuern mit HCl, Ausschütteln mit Äthylendichlorid u. Dest. des Rückstandes, Kp<sub>2</sub> 280—300°, Kristalle aus Methanol. — 2.4.4-Tri- $[\beta$ -carboxyäthyl]-pentanon-(3),  $C_{14}H_{22}O_7$ , F. 116°, durch 14,5std. Kochen vorst. Verb. mit wss. NaOH u. Ansäuern mit konz. HCl, Kristalle aus Nitromethan. — 4-Acetyl-4-methylpimelinsäuredinitril (V),  $C_{10}H_{14}ON_2$ , F. 67°, aus I u. Methyläthylketon in tert.-Butanol mit 30%ig. KOH bei 5—10°; 89%. — 1.1.3.3-Tetra- $[\beta$ -cyanäthyl]-butanon-(2),  $C_{16}H_{20}ON_4$ , F. 84—85°, aus I u. V in Dioxan mit II, Ansäuern mit HCl, Aufnehmen in Äthylendichlorid u. Dest. des Rückstandes, Kp<sub>1</sub> 345—355°, aus A. umkristallisiert.  $\gamma$ -Acetyl- $\gamma$ -methylpimelinsäure,  $C_{10}H_{16}O_5$ , F. 125°, durch 3std. Kochen von V mit wss. KOH, Ansäuern mit konz. HCl, Einengen im Vakuum u. Extraktion mit Äthylendichlorid. —  $\gamma$ -Carboxy- $\gamma$ -methylpimelinsäure (VI),  $C_9H_{14}O_6$ , F. 111°, aus vorst. Verb. u. KOCl-Lsg. in 20%ig. NaOH bei 60—70°, Ansäuern mit HCl nach  $NH_4SO_3$ -Zugabe, Einengen im Vakuum u. Extraktion mit Aceton, Kristalle aus Nitromethan. — 4-Acetyl-4-äthylpimelinsäuredinitril (VII),  $C_{11}H_{16}ON_2$ , F. 109°, aus Methylpropylketon u. I in tert.-Butanol mit II bei 10—15° u. Ansäuern mit verd. HCl. — 1.3.3-Tri- $[\beta$ -cyanäthyl]-pentanon-(2),  $C_{14}H_{19}ON_3$ , F. 90—91°, aus dem Filtrat von VII

durch Extraktion mit Äthylendichlorid u. Dest. des Rückstandes, Kp.<sub>1</sub> 270—285°, aus A. umkristallisieren. — *γ*-Acetyl-*γ*-äthylpimelinsäure, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, F. 112—113°, durch 5std. Kochen von VII mit wss. NaOH u. Ansäuern mit konz. HCl. — *γ*-Carboxy-*γ*-äthylpimelinsäure, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, F. 172°, aus vorst. Verb. u. KOCl analog VI. — Weiter wurden durch Rk. von Ketonen u. I mit KOH, Neutralisieren mit HCl u. Dest. des Rückstandes dicyanäthylierte Prodd. der Zus. R(CH<sub>3</sub>CO)C(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)<sub>2</sub> dargestellt; R = Isopropyl, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, F. 101°, Kp.<sub>2</sub> 200—205°. — R = n-Butyl, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>, F. 63°, Kp.<sub>2</sub> 205—210°. — R = n-Amyl, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>, F. 47°, Kp.<sub>1</sub> 195 bis 200°. — Folgende *γ*-Acetyl-*γ*-alkylpimelinsäuren der Zus. R(CH<sub>2</sub>CO)C(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub> wurden durch Verseifen vorst. Verb. mit wss. NaOH u. Ansäuern mit HCl erhalten: R = Isopropyl, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, F. 148°. — R = n-Butyl, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, F. 60—61°. — R = n-Amyl, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>, F. 73—74°. — Folgende *γ*-Alkyl-*γ*-carboxypimelinsäuren der Zus. R(COOH)C(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub> wurden analog VI dargestellt: R = Isopropyl, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, F. 160—161°. — R = n-Butyl, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, F. 125°. — R = n-Amyl, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, F. 114—115°. — 1.1.1-Tri-[*β*-cyanäthyl]-aceton (VIII), C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>3</sub>, F. 154°, aus I u. Aceton in tert.-Butanol mit alkoh. 30%ig. KOH bei 0—5°. — 1.1.1-Tri-[*β*-carboxyäthyl]-aceton, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>, F. 149—150°, durch 4std. Kochen von VIII mit wss. KOH, Ansäuern mit konz. HCl u. Extraktion des Rückstandes mit Aceton nach Eindampfen im Vakuum. — Tri-[*β*-carboxyäthyl]-essigsäure, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>, F. 192°, aus vorst. Verb. u. KOCl analog VI. — 1.3.3-Tetra-[*β*-cyanäthyl]-aceton, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>4</sub>, F. 121—122°, aus I u. VIII in Acetonitril mit etwas II, Neutralisieren mit HCl, Aufnehmen in Äthylendichlorid u. Dest., Kp.<sub>1-3</sub> 320—340°, umkrist. aus Methanol. — *γ*-Acetyl-*γ*-phenylpimelinsäuredinitril, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, F. 109—110°, aus I u. Phenylaceton in tert.-Butanol mit II bei 20—25°. — *γ*-Acetyl-*γ*-phenylpimelinsäure, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, F. 171—172°, durch 9std. Kochen von vorst. Verb. mit wss. NaOH u. Ansäuern mit konz. HCl. — *γ*-Carboxy-*γ*-phenylpimelinsäure, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, F. 154°, aus vorst. Verb. u. KOCl analog VI. — *α,α*-Di-[*β*-cyanäthyl]-acetessigsäuremethylester, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 154°, aus I u. Acetessigsäuremethylester in Dioxan mit II. — *α,α*-Di-[*β*-cyanäthyl]-acetessigsäureäthylester, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 82°, aus Acetessigsäureäthylester u. I analog vorst. Verbindung. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2850—58. Dez. 1942. Philadelph. vort., Pa.)

BACH. 1270

M. S. Newman und B. T. Lord, *Normale und Pseudoester von 2-Benzoylbenzoesäuren*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1941. II. 3056.) In Fortführung der Unterss. werden die nachst. Säuren in ihre *Methylester* verwandelt, u. zwar A, durch FISCHER-SPEYER-Veresterung (Rk. der Säure mit absol. CH<sub>3</sub>OH/HCl), B, durch Veresterung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (diese werden als n. Ester angesehen, was durch UV-Spektrenunters. bestätigt wird), u. C durch Rk. von Säurechlorid u. CH<sub>3</sub>OH: 2-Benzoyl-3.6-dimethylbenzoesäure (F. 182,6—183,2°): *Methylester*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>: A, F. 112—113,8°; 85% (Ausbeute). B, 50,4—51,6°; 87%. C, F. 113,6—114,4°; 79%. — 2-[2.4-Dimethylbenzoyl]-3.6-dimethylbenzoesäure (F. 165,2—165,8°): *Methylester*, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>: A, F. 61—63°; 34%. B, F. 62,6—63,6°; 83%. C, F. 86,8—87,2°; 75%. — 2-[2.4.6-Trimethylbenzoyl]-3.6-dimethylbenzoesäure (F. 174,8—175,8°): *Methylester*, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>: A, F. 110—111°; 78%. B, 110,8—111,8°; 92%. C, 110—111°; 60%. — 2-[2.4-Dimethylbenzoyl]-benzoesäure, F. 141,8—142,2° (Bzl.), durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid u. m-Xylol in Bzl.; 95%. *Methylester*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>: A, F. 64—65,5°; 90%. B, F. 64,6 bis 65,6°; 95%. C, F. 62,2—63,2°; 71%. (J. Amer. chem. Soc. 66. 731—32. Mai 1944. Columbus, Ohio, State Univ., Dep. of Chem.)

LEHWALD. 1270

M. S. Newman und B. T. Lord, *Das Verhalten von 3.6-Dimethylphthalsäureanhydrid bei den Friedel-Crafts- und Grignardkondensationen*. (Vgl. vorst. Ref.) Entgegen den Erwartungen reagiert 3.6-Dimethylphthalsäureanhydrid (I) mit Phenyl-MgBr in 81%ig. Ausbeute zu 3.6-Dimethyl-2-benzoylbenzoesäure (II). Analog entstehen mit 2.4-Diphenyl- u. 2.4.6-Triphenyl-MgBr 3.6-Dimethyl-2-[2.4-dimethylbenzoyl]- (III) u. 3.6-Dimethyl-[2.4.6-trimethylbenzoyl]-benzoesäure (IV). Da die CO-Gruppen in I stark ster. behindert sind, werden die guten Ausbeuten bei den vorst. Rkk. als Beweis dafür angesehen, daß die GRIGNARD-Verb. unter Aufspaltung der C—O—C-Bindung mit dieser reagieren muß. — Die FRIEDEL-CRAFTS-Rk. von I mit Bzl. wird durch die CH<sub>3</sub>-Gruppen in I stark gehemmt u. verläuft auch bei 100° nur zu 57% zu II. Die reaktionsfähigeren Mesitylen u. m-Xylol reagieren dagegen glatt mit I zu IV bzw. III. Die hiernach entstandene IV wird zu 2.4.6.2'.5'-Pentamethylbenzophenon decarboxyliert, das zum Vgl. durch AlCl<sub>3</sub>-Kondensation von 2.5-Dimethylbenzoylchlorid u. Mesitylen hergestellt wird. I entstand durch Dehydratisierung des Adduktes von Dimethylfuran u. Maleinsäureanhydrid.



Versuche: I, F. 142—143° (Bzl.), durch 4std. Rühren von 2.5-Dimethylfuran u. Maleinsäureanhydrid bei Raumtemp. u. Abdampfen; aus dem gebildeten Addukt (F. 59—63°; 85% [Ausbeute]) durch langsames Zufügen zu 90%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0 bis —6°, ½std. Rühren, Gießen auf Eis, Aufnehmen des Nd. in verd. NaOH, Ansäuern mit Eisessig (als Nd. 52% 3.6-Dimethylphthalsäure, F. 139—142°) u. Ansäuern des Filtrats mit konz. HCl; 45%. — II, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, F. 182,6—183,2° (korr.) a) aus I u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Bzl. (1std. Kochen); 81%; b) aus I u. Bzl. mit AlCl<sub>3</sub> (5std. Kochen); 5%; c) wie b), aber 2tägiges Rühren u. 5std. Kochen; 28%; d) wie c), aber 11std. Kochen; 34%; e) aus I, Bzl. u. AlCl<sub>3</sub> in symm. Tetrachloräthan in 8 Std. bei 100°; aus A. Platten; 57%. — III, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, F. 165,2—165,8° (Bzl.), a) aus I u. m-Xylol-MgBr in Bzl. (1std. Kochen); 56%; b) aus I u. Xylol/Bzl. mit AlCl<sub>3</sub> (3½std. Kochen); 72%; c) wie b), aber 12std. Kochen; 80%; d), aus I u. m-Xylol mit AlCl<sub>3</sub> in 48 Std. bei 48°; 96%. — IV, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, F. 174,8—175,6° (korr.), a) aus Mesityl-MgBr u. I (2 Std. Kochen in Ae.); 27%; b) wie a), aber 1std. Kochen in Bzl.; 44%; c) aus I, Mesitylen u. AlCl<sub>3</sub> (15std. Erwärmen auf 60°); 34%; d) wie c), aber in 11 Std. bei 68°; 23%. — 2.4.6.2'.5'-Pentamethylenbenzophenon, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O, F. 77—78° (korr.), Kp. 147—148°, a) durch 1std. Erhitzen von 0,78 g IV u. 0,06 g von dessen Cu-Salz auf 192—195° u. Vakuumdest.; Nadeln aus A.; 0,28 g; b) durch ½std. Rühren von 2.5-Dimethylbenzoylchlorid u. Mesitylen in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub>, 1std. Kochen, Gießen auf Eis u. Dest.; 90%. (J. Amer. chem. Soc. 66. 733—35. Mai 1944.)

LEHWALD. 1270

Richard Baltzly und Alan E. Ardis, *Einige Aryl- und Arylalkyl-Harnstoffe*. Eine Reihe halogenierter, unsymm. substituierter Harnstoffe (I) zeigt hypnot. Eigenschaften. Vff. beschreiben ihre Darst. sowie die einiger nicht halogenerter u. symm. substituierter I.

Versuche: Die symm. I 20) u. 21) wurden aus Äthylisocyanat u. den entsprechenden arom. Basen dargestellt, die unsymm. I 1)—19) durch Einw. von sek. Aminen (II) auf Nitroharnstoff, 22) durch Benzoylierung von N-Äthyl-N-o-äthylphenyl-I. Die Darst. der sek. II erfolgte durch Alkylierung mittels Alkylhalogenid bei den nicht halogenierten arom. sek. II, mittels Alkylsulfat bei den halogenierten; durch Isolierung als Nitrosamin u. anschließende Red. mit SnCl<sub>2</sub>, 3-Chlor- u. 3-Bromanisylmethyl- bzw. -homoanisylmethylamin wurden durch Halogenisierung erhalten, sek. Propyl- u. Butylamin durch Erhitzen eines Gemischs von 1 Mol Alkyltoluolsulfonat mit 2 Molen prim. II über 3 Std. auf 110—120°. Sek. I, R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>NCONH<sub>2</sub>: 1) R<sub>1</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; F. 110° (Essigester). 2) R<sub>1</sub> = 2-Methyl-4-chlorphenyl, R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; F. 93° (Essigester/Hexan). 3) R<sub>1</sub> = 2-Methyl-4-bromphenyl, R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; F. 88,5—89° (Ae./Hexan). 4) R<sub>1</sub> = 2-Methyl-4-bromphenyl, R<sub>2</sub> = n-Propyl; F. 94,5—95,5° (Hexan). 5) R<sub>1</sub> = 2-Methyl-5-chlorphenyl, R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; F. 166—167° (A./W.). 6) R<sub>1</sub> = 2-Methyl-5-chlorphenyl, R<sub>2</sub> = n-Butyl; F. 79,5—80° (Hexan). 7) R<sub>1</sub> = 4-Methyl-2-bromphenyl, R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; F. 116° (Ae.). 8) R<sub>1</sub> = 2-Äthyl-4-bromphenyl, R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; F. 95° (Ae./Hexan). 9) R<sub>1</sub> = 4-Äthylphenyl, R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; F. 122—124° (Essigester/Hexan). 10) R<sub>1</sub> = 4-Äthyl-2-bromphenyl, R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; F. 114° (Ae./Hexan). 11) R<sub>1</sub> = 2.4-Dimethylphenyl, R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; F. 73—74° (Hexan). 12) R<sub>1</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; F. 135° (Essigester). 13) R<sub>1</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> = n-Butyl; F. 61—62° (Hexan). 14) R<sub>1</sub> = 2-Äthoxy-5-bromphenyl, R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; F. 124—124,5° (Essigester/Hexan). 15) R<sub>1</sub> = 4-Methoxytolyl, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; F. 140—141° (A./W.). 16) R<sub>1</sub> = 4-Methoxy-3-chlortolyl, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; F. 169—169,5° (A.). 17) R<sub>1</sub> = 4-Methoxy-3-bromtolyl, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; F. 178° (A.). 18) R<sub>1</sub> = 4-Methoxy-3-chlorphenyläthyl, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; F. 117,5—118° (Essigester). 19) R<sub>1</sub> = 4-Methoxy-3-bromphenyläthyl, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; F. 116,5—117° (Essigester/Hexan). Symmetrische I: 20) 2-Methyl-4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHCONHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; F. 230—232° (Essigsäure). 21) 2.4-Dimethyl-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CONHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; F. 76° (Hexan). 22) 2-Äthyl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CON(COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; F. 128—129° (Bzl.). Sek. II-Hydrochloride: R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>NH·HCl (R<sub>2</sub> für alle = CH<sub>3</sub>): 23) R<sub>1</sub> = 4-Methoxy-3-chlortolyl, F. 201—201,5° (A.). 24) R<sub>1</sub> = 4-Methoxy-3-bromtolyl (Hydrobromid); F. 202—203° (A.). 25) R<sub>1</sub> = 4-Methoxy-3-chlorphenyläthyl; F. 196° (Essigester). 26) R<sub>1</sub> = 4-Methoxy-3-bromphenyläthyl; F. 215—216° (A.). (J. Amer. chem. Soc. 66. 311—12. Febr. 1944. Tuckahoe, N. Y., Burroughs Wellcome u. Co.)

HENSEL. 1280

H. J. Backer und H. D. Moed, *Die Einwirkung dreier Nitrobenzolsulfochloride auf Guanidin*. Die Einw. von p-Nitrobenzolsulfochlorid (I) auf Guanidin in schwach alk. Lsg. (pH 8—9) gibt nach (A. P. 2229784; C. 1941. II. 1296) p-Nitrophenylsulfonylguanidin (II), O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>·N=C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, während KARRER u. EPPRECHT (C. 1941. II. 1010) Guanidin-p-nitrobenzolsulfonat (III), O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>3</sub>·C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> er-

hielten. Die detaillierte Unters. dieser Rk. klärt die genauen, jedoch unvollständigen Beobachtungen. Das Hauptprod. ist II, in stärker alkal. Lsg. III. Neben II bildet sich in beträchtlicher Menge *Bis*-[*p*-nitrosulfonyl]-guanidin (IV),  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N=C \cdot NH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  u. in genügend alkal. Milieu erhält man *Zers.-Prod.* der beiden Sulfonamide. II ergibt in alkal. Lsg. *p*-Nitrophenylguanidin; IV führt zu *p*.*p*'-Dinitrophenylamin u. zu Cyanamid in äquimol. Mengen. In beiden Fällen bildet sich in theoret. Menge  $SO_2$ . Vff. untersuchen weiter die Einw. der isomeren *o*- (V) u. *m*-Nitrobenzolsulfochloride (VI) auf Guanidin; diese geben in gleicher Weise ein Sulfonamid u. ein Disulfonamid.

Versuche: *p*-Nitrophenylsulfonylguanidin (II),  $C_7H_8O_4N_4S$ , F. 211—214° (Zers. unter  $SO_2$ -Entw.; W., dann A.), zur kalten Lsg. von 4,0 g Guanidinsulfat u. 3,6 g NaOH in 7 cm<sup>3</sup> W. u. 15 cm<sup>3</sup> Aceton unter starkem Rühren 8 g I in 30 cm<sup>3</sup> Aceton zutropfen, wobei Temp. immer unter 15° (Nd. abfiltrieren); aceton. Lsg. mit Essigsäure ansäuern; 35% (Ausbeute); daneben: *Bis*-[*p*-nitrophenylsulfonyl]-guanidin (IV),  $C_{13}H_{11}O_8N_5S_2$ , F. 270—272°, aus dem Nd. der aceton. Lsg. durch Zugeben von W., neutralisieren mit Essigsäure, Kochen, Filtrat kühlen u. mit verd. HCl ansäuern; Flocken aus verd. Aceton; 30%. IV-*Na*-Salz,  $C_{13}H_{10}O_8N_5S_2Na \cdot H_2O$ , aus W. sehr kleine Nadeln. — Guanidin-*p*-nitrobenzolsulfonat (III), F. 250—252° (W.), aus 5,7 g Guanidinnitrat, 10 g I, 10 cm<sup>3</sup> 33%ig. NaOH u. 50 cm<sup>3</sup> W., 15 Min. auf dem Wasserbad, abkühlen, Nd. abfiltrieren, waschen mit Essigsäure (Lsg. A) u. mit Aceton (Lsg. B); 4,5 g; daneben *p*.*p*'-Dinitrophenylamin, F. 215—216°, aus Lsg. B durch Verdampfen; aus verd. A. orangefarbene Kristalle; violette Lsg. in Aceton/Alkali; 0,3 g; *p*-Nitrophenylguanidinnitrat, F. 218—219° (W.), Lsg. A, eindampfen, aufnehmen mit NaOH u. mit  $HNO_3$  ansäuern; 0,4 g. — *m*-Nitrophenylsulfonylguanidin,  $C_7H_8O_4N_4S$ , F. 199—200°, aus VI; aus W. kleine Nadeln; 31%; daneben *Bis*-[*m*-nitrophenylsulfonyl]-guanidin,  $C_{13}H_{11}O_8N_5S_2$ , F. 205,5—206,5° (W.); 29%; (*Na*-Salz,  $C_{13}H_{10}O_8N_5S_2Na$ , Kristalle aus Wasser). — *o*-Nitrophenylsulfonylguanidin,  $C_7H_8O_4N_4S$ , Kristalle aus Wasser; aus 8 g V; 3,0 g; daneben *Bis*-[*o*-nitrophenylsulfonyl]-guanidin,  $C_{13}H_{11}O_8N_5S_2$ , F. 191—192,5° (A.); 1 g. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 59—62. Jan. 1946. Groningen, Univ., Labor. de chim. organ.)

FECHTER. 1280

H. J. Backer und H. D. Moed, *Disulfamylguanidin*. (Vgl. vorst. Ref.) Ausgehend von *p*-Nitrobenzolsulfochlorid (II) wird durch Rk. mit Guanidinsulfat (III) *Bis*-[*p*-nitrophenylsulfonyl]-guanidin dargestellt, das sich zu *Disulfamylguanidin* (I) red. läßt. Die antibakterielle Aktivität von I in vitro ist schwächer als die des Sulfanylguanidins; in vivo ist es inaktiv.

Versuche: *Bis*-[*p*-nitrophenylsulfonyl]-guanidin,  $C_{13}H_{11}O_8N_5S_2$ , F. 270—272°, aus II u. III durch langsames Zugeben von wss. NaOH unter Rühren bei < 15°; neutralisieren; Kristalle aus Aceton durch Fällen mit angesäuertem W.; 65% (Ausbeute). — *Bis*-[*p*-aminophenylsulfonyl]-guanidin (I),  $C_{13}H_{15}O_4N_5S_2$ , aus vorst. Verb., Fe-Pulver in A. u. HCl durch Rühren u. 8std. Kochen, dann NaOH zugeben; Kristalle aus W./Aceton. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 63—64. Jan. 1946.)

FECHTER. 1280

Zoltán Csűrös und István Rusznák, *Derivate von Xanthogenaten mit aromatischen Nitro- und Aminoverbindungen*. Die Zersetzlichkeit des Cellulosexanthogenats ist in der Textilindustrie wegen Beeinträchtigung der Luft der Arbeitsräume sehr unangenehm. Vff. versuchten, die Zers. mittels verschied. Zusätze zu verhindern, u. dies gelang durch Anwendung von Na-Nitrobenzolsulfonat vollkommen. Dadurch wurde die Viscose auch beständiger u. verblieb mehrere Wochen, ohne zu koagulieren. Dieses Verb. kann nur mit der Bldg. einer neuen Verb. erklärt werden. Die zur Klärung dieser Frage eingeleiteten Verss. waren wegen der schwierigen Reinigung des Cellulosexanthogenats aussichtslos; daher wurden Modellverss. mit Xanthogenaten einfacher Alkohole ausgeführt u. die Ergebnisse auf die Glucose-, Stärke- u. Cellulosederivv. übertragen. Die einfachen Xanthogenate sind kristallisierbar, mit definiertem F. bzw. Zersetzungspunkt, die höheren Derivv. aber amorph. Aus Methyl- (I), Äthyl- (II), Isobutylxanthogenat (III) konnten mit Nitrobenzol (IV) krist. Verbh. hergestellt werden; aus der Lsg. schied dabei  $Na_2S_2O_3$  aus, u. aus der angesäuerten Lsg. wurde stets der entsprechende Thiocarbanilsäureester in Kristallform isoliert u. identifiziert. Es ergab sich somit der Beweis, daß aus den Nitroverbh. Aminoderivv. entstehen. Trägt der arom. Ring gleichzeitig Nitro- u. Aminogruppen, konnte erstere im Prod. immer unverändert nachgewiesen werden, die Aminogruppe ist also zur Xanthogenatbindung geneigter.



Versuche: Nach bekannten Methoden wurden I, II, III, Glycerin-xanthogenat, Glucose- u. Cellulosexanthogenat hergestellt. — *Thiocarbanilsäuremethylester*, F. 97,5°, aus I u. IV, 20 Std. am Wasserbad gekocht; 32,5% (Ausbeute). — *Thiocarbanilsäureäthylester*, F. 70°, aus II u. IV; 27,2%. — *Thiocarbanilsäureisobutylester*, F. 75°, aus III u. IV; 35%. — *m-Sulfothiocarbanilsäuremethylester*, aus I u. m-nitrobenzolsulfonsaurem Na (V), 15 Std. bei 60°; 67,6%. — *m-Sulfothiocarbanilsäureäthylester*, 270—275° (Zers.), aus II u. V; 88,8%. — *m-Sulfothiocarbanilsäureisobutylester*, 243—245° (Zers.), aus III u. V; 58,8%. — *m-Sulfothiocarbanilsäureglycerinester*, 153—155° (Zers.), aus Glycerin-xanthogenat mit V, unter 20 mm Druck, 4 Std. bei 35°, amorphes Pulver; 34,5%. — *m-Sulfothiocarbanilsäurecelluloseester*, aus mit Essigsäure neutralisierter Lsg. von Cellulosexanthogenat mit V, bei Raumtemp. 10 Std. gerührt. — *m-Acetamidothiocarbanilsäuremethylester*, F. 168°, aus I u. m-Nitroacetanilid, mit Essigsäure angesäuert, 15 Std. bei 60°; 69,3%. — *m-Acetamidothiocarbanilsäureäthylester*, F. 154°, aus II u. m-Nitroacetanilid; 64,6%. — *m-Nitrothiocarbanilsäuremethylester*, F. 119°, aus I u. m-Nitroanilin, 50 Std. am Wasserbad; 45%. — *m-Nitrothiocarbanilsäureäthylester*, F. 115°, aus II u. m-Nitroanilin; 60,9%. (Magyar Chem. Folyóirat [Ung. Z. Chem.] 50. 66—81. Mai/Juni 1944.)

PLANK. 1280

Henry Gilman, Robert H. Kyle und Robert A. Benkeser, *Umlagerung bei der Kondensation von o-Bromdimethylanilin mit Lithiumdiäthylamid*. Bei der Einw. von *Lithiumdiäthylamid* auf *o-Bromdimethylanilin* (I) bildet sich *m-N,N-Dimethyl-N',N'-diäthylphenylendiamin* (II). Eine Vergleichsprobe von II wurde erhalten durch Äthylierung von *m-Dimethylaminoanilin* (III) mit Äthyljodid in Ggw. von Methyl-lithium (V).

Versuche: *Lithiumdiäthylamid*, langsames Zugeben von 0,17 Mol V in 64 cm<sup>3</sup> Ae. zu 0,2 Mol Diäthylamin in 150 cm<sup>3</sup> Ae. in N<sub>2</sub>-Atmosphäre. — *m-N,N-Dimethyl-N',N'-diäthylphenylendiamin* (II), Kp.<sub>0,3</sub> 102—104°, Kp.<sub>0,5</sub> 100—102°, Zugabe von 0,17 Mol I zu vorst. cremiger Mischung, nach 24std. Erhitzen am Rückfluß erfolgt Hydrolyse mit W., fraktionierte Dest. des Ae.-Extraktes, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5632, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,982; 37% (Ausbeute, bezogen auf nicht zurückgewonnenes I). *Monopikrat*, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>, F. 124,5—125,5° (95% A.) aus II u. weniger als 1 Äquivalent Pikrinsäure (IV), orangefot. Dipikrat, C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>, F. 146—147° (95% A.), aus II u. wenig mehr als 2 Äquivalenten IV, gelbe Prismen. II, auch durch laufende, abwechselnde Zugabe kleiner Mengen V in Ae. u. Äthyljodid in Ae. zu III in Ae. unter N<sub>2</sub>. Hydrolyse durch W., Trocknen der Ae.-Extrakte; 71%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 143—44. Jan. 1946. Ames, Iowa, Iowa State Coll., Dep. of Chem.)

KIRSTEN. 1310

J. J. Blanksma, W. J. van den Broek und D. Hoegen, *Über den süßen Geschmack von 1-Halogen-2-amino-4-nitrobenzolen*. Es werden 1-Halogen-2-amino-4-nitrobenzole und die isomeren 1-Halogen-2-nitro-4-aminobenzole sowie Derivv. nach verschied. Methoden dargestellt. Nur erstere schmecken süß, wobei mit steigendem Atomgewicht des Halogens die Süßkraft u. F. steigen, während Dampflichkeit u. Löslichkeit in W. abnehmen, während die isomeren Prodd. nicht dampfflüchtig sind.

Versuche: *1-Fluor-2-amino-4-nitrobenzol* (I), F. 102°, durch Red. von 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol in wss. A. mit SnCl<sub>2</sub> in verd. HCl, Alkalisieren mit Soda u. Dampfdest., Ansäuern des Destillates mit HCl u. Alkalisieren des Rückstandes nach Einengen mit NH<sub>3</sub>, aus W. gelbe Nadeln, 40mal süßer als Rohrzucker. *Acetylderiv.*, F. 178°, farb. u. geschmacklos. — *1-Fluor-3,5-dibrom-2-amino-4-nitrobenzol*, F. 119°, aus I u. Bromwasser, aus A. fahlgelbe, geschmacklose Kristalle. — *1-Fluor-2-nitro-4-aminobenzol* (II), F. 96°, aus dem Rückstand der Dampfdest. von I durch Filtrieren der heißen Lsg. u. Einengen, farb. u. geschmacklose Kristalle. *Acetylderiv.*, F. 139°, farb. u. geschmacklos. — *1-Chlor-2-amino-4-nitrobenzol* (III), F. 119°, aus 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol u. SnCl<sub>2</sub> analog I oder durch Nitrieren von *o-Chloranilin* (vgl. WHEELER [1895]), gelbe Nadeln, 400mal süßer als Zucker. *Acetylderiv.* (IV), F. 154°, farb. u. geschmacklos. — *1-Chlor-2-nitro-4-aminobenzol*, F. 102°, analog II, gelbe, geschmacklose Nadeln. — *1-Chlor-2-diacetylamino-4-nitrobenzol*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 70°, durch 10 Min. Kochen von IV u. Acetanhydrid u. 1 Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Verdünnen mit W., farb. u. geschmacklose Kristalle. — *1-Chlor-3,5-dibrom-2-amino-4-nitrobenzol*, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NClBr<sub>2</sub>, F. 99°, aus III u. Br in Eisessig, farb. u. geschmacklose Nadeln, wenig dampfflüchtig. — *1-Brom-2-amino-4-nitrobenzol* (V), F. 140°, analog I oder durch Bromieren von *m-Nitranilin*, 800mal süßer als Zucker. *Diacetylderiv.*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 105°, durch 10 Min. Kochen von V mit Acetanhydrid u. wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Verdünnen mit W., farb. u. geschmacklose Nadeln.

13





zusätzlichen Maximums bei 3000—3700 Å. p-Benzochinon-N-acetyl-(bzw. benzoyl)-N-phenylhydrazon besitzt dagegen vollkommen verschied. Spektren (vgl. Orig.).

Versuche: 4-Acetoxyazobenzol, F. 89°, aus 4-Oxyazobenzol u. Acetanhydrid; aus A. orangefarbene Blättchen. — 4-Acetoxy-3,5-dibromazobenzol, F. 143—144°, aus 4-Oxy-3,5-dibromazobenzol u. Acetanhydrid; aus Essigsäure orangefarbene Nadeln. — 4-Acetoxy-3-carboxyazobenzol, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 143—145°, durch 3std. Kochen von 4-Oxy-3-carboxyazobenzol u. Acetanhydrid; aus A. orangefarbene Kristalle. — 4-Acetoxy-3-carboxymethylazobenzol, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 109°, analog vorst. Verb.; aus A. orangegelbe Kristalle. — 4-Acetoxy-3-acetylazobenzol, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 69°, aus 4-Oxy-3-acetylazobenzol; glänzend orangefarbene Nadeln. — 4-Acetoxy-2-methoxyazobenzol, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 59—60°, aus 4-Oxy-2-methoxyazobenzol; aus A. glänzende orangefarbene Kristalle. — 4-Acetoxy-2'-methoxyazobenzol, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 59° (MAQUENNE-Block), aus 4-Oxy-2'-methoxyazobenzol u. Acetylchlorid/Pyridin (24std. Stehen) oder mit Acetanhydrid (2std. Kochen); aus A. orangegelbe Nadeln. — 4-Benzoyloxy-2'-methoxyazobenzol, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 85°, wie vorst. mit Benzoylchlorid/Pyridin; aus A. orangefarbene Kristalle. — 2-Acetoxy-5-methylazobenzol, F. 86—87°, aus 2-Oxy-5-methylazobenzol; aus A. orangefarbene Nadeln. — 2-Benzoyloxy-5-methylazobenzol, F. 113°, aus A. gelbe Nadeln. — 2-Acetoxy-3-brom-5-methylazobenzol, F. 94° (MAQUENNE-Block). — 2-Acetoxy-3-sulfonyl-5-methylazobenzol, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, aus W. glänzende orangefarbene Kristalle. — 2-Acetoxy-5-phenylazobenzol, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 89°, aus der 2-Oxyverb. u. Acetylchlorid/Pyridin; aus A. gelbe Kristalle mit metall. Glanz. — 2-Acetoxy-5-sulfonylazobenzol, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, aus verd. HCl gelbe Kristalle. — 2-Acetoxy-4-oxyazobenzol, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 154—155°, durch Zufügen einer Benzoldiazoniumchloridlg. zu Monoacetylresorcin in A. bei 0°, Zufügen von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Verdünnen des Filtrats; aus A. rosarote Kristalle. Daneben als in A. unlösl. Nd. 2,4-Dioxy-1,5-bisazobenzol, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, F. 213°, aus A./Chlf. orangefarbene Kristalle. Diacetylderiv., F. 183—184°. — 2-Acetoxy-4-methoxyazobenzol, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 79—80°; aus A. orangefarbene Nadeln. — 2,4-Diacetoxyazobenzol, F. 106°; orangefarbene Nadeln. — p-Benzochinon-N-acetyl-N-phenylhydrazon, F. 118°, aus Acetylphenylhydrazinhydrochlorid u. p-Benzochinon; aus Bzl./Ligroin gelbe Nadeln. — p-Benzochinon-N-benzoyl-N-phenylhydrazon, F. 171°; analog; aus Bzl. gelbe Prismen. — Azobenzol, F. 68°, orangefarbene Blättchen. — 4-Methylazobenzol, F. 67°, aus NaOH, p-Toluidin u. Nitrobenzol bei 170—180°; aus A. gelbbraune Blättchen. — 2,4-Dimethylazobenzol, Kp.<sub>24</sub> 192—193°, wie vorst. aus asymm. m-Xylidin u. Nitrobenzol; orangefarbenes Öl. — 2,5-Dimethylazobenzol, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>25</sub> 198—201°, aus p-Xylidin u. Nitrobenzol bei 180°; orangefarbenes Öl. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 814—26. Okt./Dez. 1945.)

LEHWALD. 1310

Gerald F. Grillot und William T. Gormley jr., Die Kondensation von Diäthylamin und Formaldehyd mit Phenol, o-, m- und p-Kresolen. Bei der MANNICH-Kondensation äquimol. Mengen von Phenol (I), o- (II), m- (III) oder p-Kresol (IV) mit Formaldehyd (V) u. Diäthylamin (VI) wurden 2-Diäthylaminomethylphenol (VII), 6-Diäthylaminomethyl-2-methylphenol, 2- oder 6-Diäthylaminomethyl-3-methylphenol bzw. 2-Diäthylaminomethyl-4-methylphenol erhalten. Wurde ein Überschuß von V u. VI mit I kondensiert, so konnte außer VII auch 2,6-Di-[diäthylaminomethyl]-phenol isoliert werden. Obwohl die genaue Stellung der eingeführten Diäthylaminomethylgruppe nicht best. wurde, nahmen Vff. im Hinblick auf die Arbeiten von DÉCOMBE (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196, [1933.] 866) mit Dimethylamin an, daß die Substitution in o-Stellung zur Phenolgruppe eintritt.

Versuche: 2-Diäthylaminomethylphenol (VII), C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>ON, Kp.<sub>1-2</sub> 63—76°, Zufügen von 13,4 g VI zu 15,7 g I unter Rühren u. anschließend dazu 15,8 g Formalin (VIII; 35—40%ig. an V) ohne 20° zu überschreiten, nach Istd. Stehen bei 20° 2 Std. Erhitzen auf 80°, Extraktion der ölg. Schicht mit Ae.; D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9780; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5108; 21 g (Ausbeute). — 2,6-Di-[diäthylaminomethyl]-phenol, C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>ON<sub>2</sub>, Kp.<sub>1-2</sub> 120—125°, wie vorst. aus 51,1 g VI, 60 g VIII u. 18,8 g I; D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9561; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5120; 12 g; neben 13 g VII. — p-Kresol (IV), Kp. 195—200°, durch Diazotieren von p-Toluidin mit NaNO<sub>2</sub> in Ggw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Eis bei Temp. zwischen 0—5°, Verkochen der Diazoniumverb. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Wasserdampfdest. u. Ae.-Extraktion; 46%. — o-Kresol (II), Kp.<sub>6</sub> 69—71°, analog IV; 40,1%. — m-Kresol (III), Kp.<sub>6</sub> 80—82°, analog IV; 41,2%. — 2-[Diäthylaminomethyl]-4-methylphenol, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>ON, Kp.<sub>1-2</sub> 90—93°, analog VII aus IV, VI u. VIII; D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9675; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5140; 75%. — 2-[Diäthylaminomethyl]-6-methylphenol, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>ON, Kp.<sub>1-2</sub> 93—97°, analog VII aus II, VI u. VIII; D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9708; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5141; 57,7%. — 2- oder 6-[Diäthylamino-

*methyl-3-methylphenol*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ON, Kp<sub>1-2</sub> 107—110°, analog VII aus III, VI u. VIII; D<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9677; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5130; 40,4%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1968—69. 15/11. 1945. Lexington, Ky., Univ., Chem. Labor.) KIRSTEN. 1320

P. E. Verkade, C. P. van Dijk und W. Meerburg, *Untersuchungen in der Alkoxyaminonitrobenzolreihe*. 1. Mitt. Partielle Reduktion von 1-Alkoxy-2,4-dinitrobenzolen mit Natriumdisulfid und der Geschmack derart erhaltener Alkoxyaminonitrobenzole. Durch partielle Red. von Oxy-, Alkoxy-, Alkenyloxy- u. Aralkyloxy-dinitrobenzolen mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in alkoh. Medium erhaltene Gemische der entspr. 2-Amino-4-nitro- (I) u. 2-Nitro-4-aminobenzole werden mittels der verschied. Löslichkeit ihrer Salze getrennt. Die Süßkraft in der homologen Reihe I wird neu best., wobei die n-Propoxyverb. als 4100mal süßer als Rohrzucker herausragt; vergleichende Betrachtungen in den homologen Reihen anderer Stoffstoffe wie bei 4 n-Alkoxyphenylharnstoff u. n-Alkylchlorformalamiden werden angestellt.

Versuche: *1-n-Propoxy-2,4-dinitrobenzol*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 31,5—32,5°, durch tropfenweise 2std. Zugabe von 1 n NaOH in n-Propanol zu 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol in n-Propanol unter Rühren bei 70°, weiterer halbst. Rk., Filtrieren vom NaCl nach Kühlen, Einengen des Filtrates im Vakuum, Aufnehmen des Rückstandes mit Ae. u. 1%ig. NaOH u. Abdest. vom Ae. nach Waschen mit W. u. Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, fahlgelbe Kristalle aus n-Propanol; 93% (Ausbeute). Analog wurden dargestellt: *1-Methoxy-* (I), F. 87—88°; 88%. — *1-Athoxy-*, F. 84,5—85,5°; 94%. — *1-n-Butoxy-*, F. 1,5 bzw. 13°; 96%. — *1-n-Amoxy-*, F. —1,5°; 96%. — *1-Allyloxy-*, F. 43,5—44°; 95%. — *1-Benzoyloxy-*, F. 151,5—155°; 89%. — *1-Isopropoxy-*, F. 51,5—52,5°; 73%. — *1-Methoxy-2-amino-4-nitrobenzol* (II), C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 117,5 bis 118,5°, durch 4std. Zugabe einer vorher zusammengeschmolzenen Mischung aus 40,5 g Na<sub>2</sub>S · 9 aq u. 5,4 g S zu 29,7 g I in Methanol unter Rühren bei 70°, weiterem 4std. Erhitzen. Aufnehmen des Rückstandes mit Bzl.-W. u. Kühlen der Bzl.-Schicht nach Filtrieren u. Einengen des Filtrats (10,8 g). Daneben aus der Mutterlauge durch Kochen des Rückstandes nach Einengen mit 120 ml 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Filtrieren von 1-Methoxy-2-nitro-4-aminobenzol (III) als Sulfat (Fraktion a) u. Kristallisieren des Ae.-Rückstandes aus Bzl. nach Alkalisieren des Filtrats u. Ausziehen mit Ae. (2,1 g), orangefarbene Kristalle aus Bzl.; 51%. Aus der 2. Mutterlauge werden wie vorst. 4,9 g III als Sulfat (Fraktion b) erhalten. — *1-Methoxy-2-nitro-4-aminobenzol* (III), C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 56,5—57,5° bzw. 46—47° (metastabil), durch Kristallisation von Fraktion a u. b aus 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Aktivkohle, Aufnehmen des Salzes in warmer verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. vorsichtigem Alkalisieren mit NaOH, braunrote Kristalle; 12%. — *1-n-Propoxy-2-amino-4-nitrobenzol* (IV), C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 47,5 bis 48,5° u. *1-n-Propoxy-2-nitro-4-aminobenzol* (V), C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 28—29°, analog vorst., jedoch Ersatz von Bzl. durch Ae., durch Auskochen des Ae.-Rückstandes mit 2 n HCl wird V als Hydrochlorid, IV aus dem Filtrat durch Alkalisieren, Ausziehen mit Ae. u. Kristallisation des Rückstandes aus n-Propanol-Pae. gewonnen, daneben durch Einengen der Mutterlauge, Auskochen des Rückstandes mit 2 n HCl weiteres V-Hydrochlorid u. IV wie vorst., orangefarbene Nadeln u. rote Kristalle; 43 u. 29%. — *1-n-Butoxy-2-amino-4-nitrobenzol*, F. 54—55°, braungelbe Kristalle aus Bzl.-PAe.; 30% u. *1-n-Butoxy-2-nitro-4-aminobenzol*, F. 29—30°, rote Kristalle; 33%. — *1-n-Amoxy-2-amino-4-nitrobenzol*, F. 68—69°, braungelbe Kristalle aus Bzl.-PAe.; 30% u. *1-n-Amoxy-2-nitro-4-aminobenzol*, F. 26,5—27,5°, rote Kristalle; 23%. — *1-Isopropoxy-2-amino-4-nitrobenzol*, F. 62,5—63,5°, orangebraune Kristalle aus Isopropanol; 29% u. *1-Isopropoxy-2-nitro-4-aminobenzol*, F. 9,5—10,5°; rote Kristalle nach Kühlen; 32%. — *1-Allyloxy-2-amino-4-nitrobenzol* (VI), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 38—39°, orangefarbene Kristalle aus Allylalkohol-W.; 37% u. *1-Allyloxy-2-nitro-4-aminobenzol*, F. 19—20°, rote Kristalle; 18%. VI ist auch aus VII durch Acetylieren mit Acetanhydrid-Eisessig u. 2std. Erhitzen des Na-Salzes mit Allylbromid in Allylalkohol, nachfolgender Verseifung mit 2 n HCl u. Alkalisieren darstellbar. Acetylverb., F. 114—115°. — *1-Benzoyloxy-2-amino-4-nitrobenzol*, F. 104,5—105,5°, gelbe Kristalle aus A.; 28%. — *Hydrochlorid*, F. 191° (Zers.) u. *1-Benzoyloxy-2-nitro-4-aminobenzol*, F. 63—64°, orangefarbene Kristalle aus Ae.-PAe.; 15%. *Hydrochlorid*, F. 217° (Zers.). — *1-n-Propoxy-2-amino-4-nitro-6-methylbenzol*, F. 59—60°, gelbe Kristalle aus n-Propanol-Pae. u. *1-n-Propoxy-2-nitro-4-amino-6-methylbenzol*, F. 71—72°, gelbe Kristalle aus n-Propanol-Pae.; Ausbeuteverhältnis: 0,5 : 1. — *1-Oxy-2-amino-4-nitrobenzol* (VII), F. 143—144° u. *1-Oxy-2-nitro-4-aminobenzol* (VIII), F. 127—128°, durch Red. von *1-Oxy-2,4-dinitrobenzol* (IX) in A.-1 n NaOH wie vorst., Auskochen des Rückstandes mit 1 n HCl, Extraktion der HCl-Lsg. mit Ae., Alkalisieren des Ae.-Rückstandes mit NaOH; nach Abtrennen von 20% IX



u. Ausziehen mit Ae. wird ein Gemisch erhalten, das durch Aufnehmen in 2 n HCl u. wiederholte fraktionierte Fällung mit 2 n NaOH getrennt wird, braungelbe Kristalle aus W. u. dunkelrote Kristalle aus A.; 59% u. 8%. — VII bzw. VIII sind auch aus einem der vorst. Äther durch Dealkylierung mit AlCl<sub>3</sub> darstellbar. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 346—60. Juni 1946. Delft u. Zaandam-Hilversum.)

BACH. 1320

**P. E. Verkade und W. Meerburg**, *Untersuchungen in der Alkoxyaminonitrobenzolreihe*. Mitt. 1a. *Partielle Reduktion von 1-Alkoxy-2,4-dinitrobenzolen mit Natriumdisulfid in wäßriger Suspension*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die partielle Red. von 1-Alkoxy-2,4-dinitrobenzolen mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in wss. Medium führt ebenso wie die in alkoh. Medium (vgl. 1. Mitt.) ausgeführte zu einem Gemisch von 1-Alkoxy-2-amino-4-nitro- u. 1-Alkoxy-2-nitro-4-aminoverbb., was beispielsweise an der Red. von 1-n-Propoxy-2,4-dinitrobenzol gezeigt wird. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 768—69. Okt./Nov. 1946.)

BACH. 1320

**P. E. Verkade und P. H. Witjens**, *Untersuchungen in der Alkoxyaminonitrobenzolreihe*. 2. Mitt. *Synthese und Geschmack von zehn möglichen Athoxy- und n-Propoxyverbindungen. Einige Bemerkungen zum Problem der Beziehungen zwischen Geschmack und Konstitution*. (Mitt. 1a vgl. vorst. Ref.) Nach verschied. Methoden werden Äthyl- u. n-Propyläther von 1-Oxy-3-amino-5-nitro-, 1-Oxy-2-amino-6-nitro-, 1-Oxy-2-amino-3-nitro-, 1-Oxy-2-nitro-3-amino-, 1-Oxy-3-amino-4-nitro-, 1-Oxy-3-nitro-4-amino-, 1-Oxy-2-amino-5-nitro- u. 1-Oxy-3-amino-6-nitrobenzolen dargestellt. Sämtliche Isomere besitzen im Gegensatz zu den Äthern von 1-Oxy-2-amino-4-nitrobenzolen keinen süßen Geschmack. Auf Grund dieser Tatsachen wird über die Beziehungen zwischen Geschmack u. Konst. organ. Verb. diskutiert.

Versuche: 3,5-Dinitroanisol (I), F. 105—106°, durch 20 Min. Erhitzen von 1,3,5-Trinitrobenzol mit Na-Methylat in Methanol u. Umkristallisieren aus Methanol nach Einengen u. Absaugen; 75% (Ausbeute). — 3,5-Dinitrophenol (II), F. 122 bis 123°, durch 5std. Erhitzen von 37 g I mit 45 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 145°, Gießen in Eiswasser, Lösen in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. nach Filtrieren (3,5 g I wird zurückgewonnen), Ausfällen als Hydrat mit HCl u. Entwässern; 90%. — 3-Acetylamino-5-nitrophenol (III), F. 260—263° (Zers.), durch tropfenweise Zugabe von 125 g SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O in 212 ml konz. HCl zu 31 g II in 95 ml Eisessig unter 40°, 15 Min. Erhitzen bei 45—50° u. 24 Std. Stehenlassen bei Zimmertemp. mit 225 g Na-Acetat in 104 g Acetanhydrid, grünlichgelbe Substanz aus verd. Eisessig; 63%. — 1-Äthoxy-3-acetylamino-5-nitrobenzol (IV), F. 170—171°, durch 15std. Kochen des Na-Salzes von III mit Äthyljodid u. Behandlung des Rückstandes nach Einengen mit verd. Alkali, farblose Kristalle aus A. u. Aktivkohle; 67%. — 1-n-Propoxy-3-acetylamino-5-nitrobenzol (V), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 136—137°, analog IV, farblose Kristalle; 64%. — 1-Äthoxy-3-amino-5-nitrobenzol, F. 116—117°, durch 3std. Kochen von IV mit 2 n HCl u. Fällen mit NH<sub>3</sub>-Lsg., rotorangefarbene Kristalle aus verd. A.; 95%. — 1-n-Propoxy-3-amino-5-nitrobenzol, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 61,5—62,5°, analog vorst. Verb., orangefarbene Kristalle; 95%. — 1-Äthoxy-2,6-dinitrobenzol (VI), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 59,5 bis 60,5°, durch Kochen des durch Verreiben von 10 g 2,6-Dinitrophenol mit 11 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erhaltenen Na-Salzes mit 12,5 ml Diäthylsulfat (Zusatz 2,5 ml pro Std.), in 50 ml Nitrobenzol, Versetzen mit W. u. Ae., Waschen der Ae.-Schicht mit verd. Alkali u. W. u. Dest. des Rückstandes nach Trocknen u. Kochen mit Aktivkohle, Kp.<sub>3</sub> 137—139°, hellgelbe Kristalle aus A.; 70%. — 1-n-Propoxy-2,6-dinitrobenzol (VII), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 34—35°, wie VI mit p-Toluolsulfonsäure-n-propylester oder durch tropfenweise 4std. Zugabe von 1 n NaOH zu 1-Chlor-2,6-dinitrobenzol in n-Propanol bei 70° unter Rühren, weiterem lstd. Erhitzen, 24 std. Stehenlassen, Einengen im Vakuum, Waschen des Rückstandes mit kaltem W. u. Kristallisation aus n-Propanol; 58 bzw. 49%. — 1-Äthoxy-2-amino-6-nitrobenzol, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 37 bis 37,5°, durch 3 std. Schütteln von 4 g VI in 100 ml Bzl. bei Ggw. von 0,2 g PtO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> bei 55°, Abfiltrieren vom Katalysator, Fällen als Hydrochlorid mit HCl in Ae., Alkalisieren der wss. Lsg. nach Absaugen, Kristallisieren des Öls u. Dest. nach Waschen u. Trocknen; Kp.<sub>3</sub> 139—141°, grünlich-gelbe Kristalle aus Bzl.-PAe. (1:2); 65%. — 1-n-Propoxy-2-amino-6-nitrobenzol, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>5</sub> 153—154°, analog. vorst. Verb., gelbe Fl.; 50%. — 1-Äthoxy-2,3-dinitro-4-acetylamino-2,4-dinitrobenzol, F. 212 bis 213°, durch Zutropfen von HNO<sub>3</sub> (D. 1,52) zu p-Phenacetin in einen Mörser unter Eiskühlung u. Rühren mit dem Pistill, Gießen in W. u. Absaugen nach Waschen mit Sodalsg. u. W., verfilzte fahlgrünlichgelbe Kristalle aus A.; 85%. — 1-n-Propoxy-2,3-dinitro-4-acetylamino-2,4-dinitrobenzol (VIII), C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, F. 193—194°, ana-

log vorst. Verb., verfilzte fahlgelbe Kristalle; 74%. — *1-n-Propoxy-2,3-dinitro-4-aminobenzol*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 108—109°, durch 1,5 std. Kochen von 5 g VIII 50 ml 0,02 n CH<sub>3</sub>ONa in Methanol u. Gießen in W., rotschillernde Kristalle aus Methanol-P.Ae. (1:2); 98%. — *1-Äthoxy-2,3-dinitrobenzol* (IX), F. 101—102°, durch Diazotieren von 1-Äthoxy-2,3-dinitro-4-aminobenzol in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kochen der Diazoniumlsg. mit A., Abdest. des A. u. Gießen in W., fahlgelbe Kristalle aus A.; 80%. — *1-n-Propoxy-2,3-dinitrobenzol*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 63—64°, analog vorst. Verb., braun-orangefarbene schillernde Kristalle aus A.; 88%. — *1-Äthoxy-2-amino-3-nitrobenzol* (X), C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 59,5—60,5°, durch 3std. Erhitzen von IX mit absol. alkoh. NH<sub>3</sub> im Rohr bei 150°, Kochen mit Aktivkohle u. Einengen im Vakuum, orangefarbene Kristalle aus A.; 74%. Diacetylverb., C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 62,5—63,5°, durch 3std. Kochen von X mit Acetanhydrid u. Gießen in W., farblose Kristalle aus verd. Essigsäure. Monoacetylverb., C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 176,5—177,5°, durch Zugabe von wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Lsg. von X in Acetanhydrid u. Gießen in W., farblose Kristalle aus Eisessig. — *1-n-Propoxy-2-amino-3-nitrobenzol*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 46—47°, analog vorst. Verb., orangefarbene Kristalle aus Bzl.-PAe. (1:3); 76%. — *1-Äthoxy-2-nitro-3-aminobenzol*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 73,5—74,5°, durch partielle Red. von 6 g IX in 15 ml absol. Ae. mit 21 g SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O in 50 ml mit HCl gesätt. Ae. unter Rühren unterhalb 5°, 24std. Stehenlassen bei Zimmertemp., Aufnehmen in Ae. nach Einengen im Vakuum, Fälln als Hydrochlorid mit HCl in absol. Ae. nach Waschen mit Alkali u. Trocknen u. Zers. des Salzes mit Alkali, orangefarbene Kristalle aus A. u. Aktivkohle; 45%. — *1-n-Propoxy-2-nitro-3-aminobenzol*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 46,5 bis 47,5°, analog vorst. Verb., orangefarbene Kristalle, aus Bzl.-PAe. (1:2,5); 56%. — *1-Äthoxy-3-acetylamino-4-nitrobenzol* (XI), F. 94—95°, durch Nitrieren von m-Phenacetin mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,52) in Acetanhydrid bei —5 bis 0°, Gießen auf Eis, kontinuierlicher Extraktion des gewaschenen u. getrockneten Rohproduktes mit sd. PAe. (Kp. 60—80°) u. Einengen des Extraktes, farblose Kristalle aus verd. A.; 39%. Daneben *1-Äthoxy-3-acetylamino-6-nitrobenzol* (XII), F. 146—147°, aus dem Rückstand der PAe.-Extraktion durch Behandlung der Chlf.-Lsg. mit Aktivkohle u. Fälln mit PAe.; farblose Kristalle; 25%. — *1-n-Propoxy-3-acetylamino-4-nitrobenzol*, F. 97—98°, analog XI, farblose Kristalle aus verd. A.; 36%. Daneben *1-n-Propoxy-3-acetylamino-6-nitrobenzol* (XIII), F. 121—122°, aus dem Rückstand der PAe.-Extraktion durch Extraktion mit sd. W. u. Aktivkohle, farblose Kristalle aus Chlf.-PAe.; 23%. — *1-Äthoxy-3-amino-4-nitrobenzol*, F. 105,5—106,5°, durch katalyt. Deacylierung von XI mit 0,02 n C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa in absol. A. u. Gießen in W.; verfilzte hellgelbe Kristalle aus verd. A.; 96%. — *1-n-Propoxy-3-amino-4-nitrobenzol*, F. 99—100°, analog vorst. Verb., mit Na-n-Propylat; hellgelbe Kristalle aus verd. n-Propanol; 99%. — *1-Äthoxy-3-amino-6-nitrobenzol*, F. 122—123°, aus XII durch katalyt. Deacylierung; verfilzte, grünlich-gelbe Kristalle aus verd. A.; 96%. — *1-n-Propoxy-3-amino-6-nitrobenzol*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 79—80°, durch <sup>3</sup>/<sub>4</sub> std. Kochen von XIII mit der äquimol. Menge Na-n-Propylat in n-Propanol u. Gießen in W.; gelbe Kristalle aus verd. Propanol; 92%. — *1-Äthoxy-3-nitro-4-acetylamino-benzol* (XIV), F. 103—104°, durch Nitrieren von p-Phenacetin mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,495) in Eisessig unterhalb 12°, Gießen in kaltes W. u. Waschen des Rohprod., gelbe Kristalle aus A.; 85%. — *1-n-Propoxy-3-nitro-4-acetylamino-benzol* (XV), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 94,5—95,5°, analog vorst. Verb. gelb-orangefarbene Kristalle aus verd. Propanol; 89%. — *1-Äthoxy-3-nitro-4-aminobenzol*, F. 113—114°, durch 15 Min. Kochen von XIV mit 2 n HCl u. Gießen in W., rotschillernde Kristalle aus 50%ig. A.; 94%. — *1-n-Propoxy-3-nitro-4-aminobenzol*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 77,5—78,5°, durch 3std. Kochen von XV mit 0,02 n C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa in absol. A. u. Gießen in W., rotschillernde Kristalle aus 50%ig. A.; 100%. — *1-Äthoxy-2-amino-5-nitrobenzol*, F. 90—91°, durch Nitrieren von o-Phenacetin mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) bei 0°, Gießen in W., 3 std. Kochen des Rohprod. mit 0,02 n C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa in absol. A., Abdest. im Vakuum, Behandlung des Rückstandes mit 2 n HCl, Absaugen von *1-Äthoxy-2-acetylamino-4-nitrobenzol*, F. 202—203°, u. Alkalisieren des Filtrates; hellgelbe Kristalle aus A.; 49%. — *1-n-Propoxy-2-amino-5-nitrobenzol*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 62—63°, analog vorst. Verb., gelbe Kristalle aus Propanol-P.Ae. (1:2); 50%. Daneben *1-n-Propoxy-2-acetylamino-4-nitrobenzol*, F. 102—103°; 30%. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 361—79. Juni 1946.)

BACH. 1320

John R. Corrigan, Marie-Jo Langerman und Maurice L. Moore, Darstellung von *N*-substituierten 1-[*p*-Oxyphenyl]-2-aminoäthanolen. Durch Rk. von  $\omega$ -Halogen-*p*-benzoyloxyacetophenon mit Hexamethylentetramin (I) oder mit prim. oder sek. Aminen u. gleichzeitige oder nachfolgende Hydrolyse gelangt man mit guten Ausbeuten zum  $\omega$ -Amino-*p*-oxyacetophenon bzw. seinen *N*-Substitutionsprodd., deren



Red. (meist katalyt. mit Pd-C) die gewünschten 1-[*p*-Oxyphenyl]-2-amino- (bzw. alkylamino-) äthanole  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NR}_1\text{R}_2$  ergibt. Aminoäthanole dieses Typs sind im allg. wirksame Bronchodilatoren, bes. bei  $\text{R}_1 = \text{H}$  u.  $\text{R}_2 = \text{iso-C}_3\text{H}_7$  oder  $\text{C}_4\text{H}_9$ . Das prim. Amin ( $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ ) zeigt eine starke vasopressor. Wrkg., während bes. diejenigen Verb., in denen  $\text{R}_1 = \text{H}$  u.  $\text{R}_2 = \text{iso-C}_3\text{H}_7$  oder sek.- $\text{C}_4\text{H}_9$  ist, anfangs blutdrucksteigernd u. dann ausgeprägt blutdrucksenkend wirken. Bei  $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$  oder tert.- $\text{C}_4\text{H}_9$  zeigt sich dieser Effekt in schwächerem Maße. Die Toxizität der vorst. Aminoäthanole steigt mit wachsender Größe der Alkylreste.

Versuche (FF. nicht korr.): *o*-Amino-*p*-benzoyloxyacetophenonhydrochlorid (II),  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 208—211° (Zers.), aus *o*-Brom-*p*-benzoyloxyacetophenon (III) mit NaJ in Aceton (4 Std. bei Raumtemp.) zuerst die rohe *o*-Jodverb., aus dieser mit I in trockenem Chf. (2 Tage bei Raumtemp.) das I-Addukt, F. 170—173° (Zers.); 95% (Ausbeute), daraus durch 8 std. Kochen mit konz. HCl + A. (1:8) → II; 77%. — *o*-Amino-*p*-oxyacetophenonhydrochlorid,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 241—245° (Zers., aus HCl), durch 7 std. Kochen von II mit 20%ig. HCl; 87% (roh). — *o*-Methylamino-*p*-oxyacetophenonhydrochlorid (IV),  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 241—243° (Zers., aus 85%ig. Isopropanol), durch Eintragen von 200 g III in eine Lsg. von 200 cm<sup>3</sup> 40%ig. wss.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  in 300 cm<sup>3</sup> Isopropanol bei 0—5° innerhalb 3 Std., 1 std. Rühren, Umsetzen des schwerl. freien Amins (IVa) mit konz. HCl u. Eindampfen; 50%. — Analog IV wurden die folgenden *N*-substituierten *o*-Amino-*p*-oxyacetophenonhydrochloride, deren zugehörige freie Basen im Rk.-Medium lösl. sind, dargestellt: *N*-Äthyl-,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 228—231° (Zers.); 51%. — *N*-*n*-Propyl-,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 236—238° (Zers.); 59%. — *N*-*n*-Butyl-,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 228—229° (Zers.); 44%. — Bis-[*p*-oxyphenacyl]-methylaminhydrochlorid, F. 261 bis 263° (Zers., aus 75%ig.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), aus der Mutterlauge von IVa mit konz. HCl; 30% (bezogen auf III). — *o*-Isopropylamino-*p*-oxyacetophenonhydrochlorid (V),  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 250—252° (Zers., aus W.), durch Rk. von III mit Isopropylamin in Isopropanol bei 20—30° u. nachfolgendes 15std. Kochen mit konz. HCl; 64% (roh). — Analog V wurden die folgenden *N*-substituierten *o*-Amino-*p*-oxyacetophenonhydrochloride dargestellt; *N*-Isobutyl-,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 228—230° (Zers.); 43%. — *N*-sek.-Butyl-,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 243—245° (Zers.); 64%. — *N*-tert.-Butyl-,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 254—257° (Zers.); 25%. Freie Base, schwer lösl. im Rk.-Medium. — *N*-*N*-Dimethyl-,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 233—235° (Zers.); 47%. — 1-[*p*-Oxyphenyl]-2-isopropylaminoäthanol (VI),  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ , F. 138—140° (aus dem rohen Hydrochlorid mit wss.  $\text{NH}_3$  gefällt), durch Hydrieren einer warmen wss. Lsg. von V bei Ggw. von Pd-C u. 50 lbs./sq. in  $\text{H}_2$ -Druck; 86%. Hydrochlorid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 158—159° (absol. A./Ae.), aus VI mit absol. alkoh. HCl + Ae.; 89%. — Analog VI wurden die folgenden *N*-substituierten 1-[*p*-Oxyphenyl]-2-aminoäthanole u. ihre Salze gewonnen: *N*-Methyl-,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ , F. 182—183° (Zers.), 89%. Tartrat, F. 184—185°; 91%. — *N*-Äthyl-,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , F. 141—142°, 71%. Hydrochlorid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 147—149°; 53%. — *N*-*n*-Propyl-,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ , F. 125—128°; 68%. Hydrochlorid,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 147—148°; 78%. — *N*-*n*-Butyl-,  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ , F. 123,5—125°; 83%. Hydrochlorid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 109—110°; 85%. — *N*-Isobutyl-,  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ , F. 157—158°; 87%. Hydrochlorid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 146—147°; 83%. — *N*-sek.-Butyl-,  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ , F. 137—145° (Diastereomerenmisch); 91%. Daraus durch fraktionierte Kristallisation aus 90%ig.  $\text{CH}_3\text{OH}$  die beiden Diastereomeren vom F. 161—162° bzw. 132,5—133° (letzteres wirkt stärker vasodepressor. als ersteres). Hydrochlorid, krist. nicht. — *N*-tert.-Butyl-,  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ , F. 172—173,5°; 78%. Hydrochlorid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 159—161° (Zers.); 46%. — 1-[*p*-Oxyphenyl]-2-aminoäthanolhydrochlorid,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 167—169°, analog VI-Hydrochlorid, aber direkt aus dem Hydrierungsgemisch ohne vorherige Isolierung der freien Base; 99%. — 1-[*p*-Oxyphenyl]-2-dimethylaminoäthanolhydrochlorid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 150—151°; analog vorst. Verb.; 75%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1894 bis 1896. 15/11. 1945. Detroit, Mich., Frederic Stearns and Co., Div. of Sterling Drug Inc.)

H. PRACEJUS. 1320

M. A. Saboor, Benzoesäure-*N*-chlor-2,4-dichloranilid, eine Chloramin-T-ähnliche Verbindung, ihre Eigenschaften, Anwendung und Herstellung in Indien. Benzoesäure-*N*-chlor-2,4-dichloranilid (I), „Anti-*verm*“, eignet sich besser als Chloramin-T zur Behandlung von Verletzungen, die durch Kampfstoffe verursacht sind. I spaltet langsamer  $\text{HClO}$  ab u. wirkt daher milder. Vf. beschreibt eingehend das in Indien ausgeübte Verf. zur Herst. von I. (2 Zeichnungen der App. im Original.) Benz-anilid wird durch Erhitzen von Benzoesäure mit überschüssigem Anilin in Al-Kesseln unter Abdestillieren des Reaktionswassers gewonnen, das Rohprodukt

gepulvert, mit HCl ausgezogen u. durch Dest. gereinigt. 68—72% (Ausbeute). *Benzoessäure-2.4-dichloranilid*, aus vorst. Verb. in sd. CCl<sub>4</sub> mit Cl<sub>2</sub> in Ggw. von etwas Pyridin als Katalysator, bis der Ausgangsstoff gelöst ist; krist. aus der filtrierten Lösung. 70% (Ausbeute). *Benzoessäure-N-chlor-2.4-dichloranilid* (I), 1 Mol vorst. Verb. mit einer sd. Lsg. von 2 Mol Ca-Acetat in H<sub>2</sub>O versetzen, Cl<sub>2</sub> einleiten, bis alles feste Prod. verflüssigt ist, wss. Lsg. abdekantieren, Rückstand nach Erstarren aus PAe. umlösen. 75% Ausbeute. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 7. 155 bis 159 1944. Dacca, Univ. and Intermediate Coll., Chem. Laboratories.)

BEHNISCH. 1340

W. Cule Davies und Frederick G. Mann, *Die Stereochemie organischer Derivate von Phosphor*. 1. Mitt. *Die Synthese saurer und basischer dissymmetrischer tertiärer Phosphine. Die Trennung der optischen Isomeren von Phenyl-[p-carboxymethoxyphenyl]-n-butylphosphinsulfid*. Zur Unters. der Stereochemie organ. P-Derivv. wird p-Bromphenyldichlorphosphin mit Diphenyl-Hg in Phenyl-[p-bromphenyl]-chlorphosphin (I) verwandelt, bei dessen Hydrolyse Phenyl-[p-bromphenyl]-phosphonsäure entsteht. I reagiert mit der GRIGNARD- oder (besser) Li-Verb. von p-Bromdimethylanilin zu Phenyl-[p-bromphenyl]-[p-dimethylaminophenyl]-phosphin, das mit S bzw. Se in das entsprechende Phosphinsulfid (II) u. Phosphinselenid verwandelt wurde. II ist bas. genug, um ein Methojodid, -d-campfersulfonat, u. -d-α-bromcampfersulfonat, -d-campfernitrinat u. -bromid zu bilden, die sich jedoch nicht in opt. Isomere auftrennen ließen. Das aus I u. Pyridyl-(2)-MgBr u. anschließend mit S entstandene Phenyl-[p-bromphenyl]-[pyridyl-(2)]-phosphinsulfid ist dagegen zu wenig bas., um n. Salze zu bilden; es zers. sich mit CH<sub>3</sub>J bei 100° zu (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PJ u. bildet lediglich mit CH<sub>3</sub>J in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> in geringer Ausbeute das Methojodid. Das analog hergestellte Phenyl-[p-bromphenyl]-[pyridyl-(3)]-phosphinsulfid ist ebenfalls zu wenig bas., um Salze zu bilden. Dagegen läßt sich das aus p-Methoxyphenyldichlorphosphin über [p-Methoxyphenyl]-diäthylphosphin (III) durch Entmethylierung mit HJ erhaltene [p-Oxyphenyl]-diäthylphosphin leicht in das Methojodid verwandeln. Analog entsteht aus III u. Diphenyl-Hg Phenyl-[p-methoxyphenyl]-chlorphosphin, bei der anschließenden Rk. mit Butyl-MgBr Phenyl-[p-methoxyphenyl]-n-butylphosphin u. nach Entmethylierung Phenyl-[p-oxyphenyl]-n-butylphosphin, das aber ein Zwitterion C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(-)O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>P(+)H bildet. Es wurde daher über Phenyl-[p-benzoyloxyphenyl]-n-butylphosphinsulfid in Phenyl-[p-oxyphenyl]-n-butylphosphinsulfid verwandelt. Dies reagiert mit Bromessigsäureäthylester u. gibt nach der anschließenden Hydrolyse das Na-Salz von Phenyl-[p-carboxymethoxyphenyl]-n-butylphosphinsulfid (IV), das über das d- u. ld-Phenyläthylaminsalz in opt. Isomere aufgetrennt werden konnte. Das homologe Phenyl-[p-carboxymethoxyphenyl]-äthylphosphinsulfid kann dagegen nicht aufgetrennt werden. Ferner wurden Phenyl-[p-methoxyphenyl]-methyläthylphosphoniumjodid, -n-propyläthylphosphoniumjodid u. Phenyl-[p-methoxyphenyl]-[p-tolyl]-[p-chlorphenacyl]-phosphoniumbromid dargestellt, die aber keine krist. Campfersulfonate oder Bromcampfersulfonate bildeten. Darüber hinaus wurden Dichlorbis-[phenyl-(p-bromphenyl)-(p-dimethylaminophenyl)-phosphin]-Pd u. Dichlorbis-[phenyl-(p-bromphenyl)-äthylphosphin]-Pd untersucht: ersteres ist zu wenig lösl., um zuverlässige Rotationsmessungen zu gewährleisten, letzteres scheint homogen zu sein.

Versuche: p-Bromphenyldichlorphosphin, Kp.<sub>13</sub> 139°, durch 48std. Kochen von 400 cm<sup>3</sup> Brombenzol, 500 cm<sup>3</sup> PBr<sub>3</sub> + 120 g AlCl<sub>3</sub>. Ausziehen mit PAe. u. Dest.; 69 g (Ausbeute). — Phenyl-[p-bromphenyl]-chlorphosphin (I), C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>ClBrP, Kp.<sub>11</sub> 203—204°, aus 98 g vorst. Verb. + 85 g Diphenyl-Hg in 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Std. unter N<sub>2</sub> bei 210°, Ausschütteln mit PAe. u. Dest.; 35—40 g. — Phenyl-[p-bromphenyl]-phosphonsäure, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>BrP; F. 174,5° (A.), aus I durch Überleiten von Cl<sub>2</sub> zu C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(p-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>PJ u. Kochen mit Wasser. — Phenyl-[p-bromphenyl]-äthylphosphin, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>BrP, Kp.<sub>0,05</sub> 136—138°, durch 1/2 std. Kochen von I mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Ae. u. Zers. mit NH<sub>4</sub>Cl. — Phenyl-[p-bromphenyl]-[p-dimethylaminophenyl]-phosphin (VI), C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NBrP, F. 107—108° (A.), a) durch Zutropfen von p-Bromdimethylanilin u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br in Ae. zu C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Ae. 2 std. Kochen, Zutropfen von I in Bzl. bei 15 bis 20°, 1—2 std. Kochen in Bzl., Zers. mit NH<sub>4</sub>Cl, Dampfdest. u. Dest. des Rückstandes; 37%; b) durch Erwärmen von Li mit p-Bromdimethylanilin in Ae. (1 Std. Kochen) u. 1 std. Zutropfen von I in Ae. bei 0° (alles unter N<sub>2</sub>) u. Dest.; 45%. — Phenyl-[p-bromphenyl]-[p-dimethylaminophenyl]-phosphinsulfid (II), C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NBrSP, F. 126° (CH<sub>3</sub>OH), aus 3 g vorst. Verb. + rhomb. S in CS<sub>2</sub> (1/2 Std. Kochen); 1,9 g. Methojodid, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>NBrJSP, F. 158—159° (CH<sub>3</sub>OH), mit CH<sub>3</sub>J in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (3 Tage bei 40—50°). Metho-d-campfersulfonat, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>NBrSP · C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>S, F. 224—226° (Zers.; Aceton-Ae.). Methobromidmethylalkoholat, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>NBr<sub>2</sub>SP · CH<sub>4</sub>O, F. 145°. Metho-d-α-



*bromcamphersulfonat*, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>NBrSP · C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>BrS, F. 198° (Aceton). — *Phenyl-[p-bromphenyl]-[p-dimethylaminophenyl]-phosphin-selenid*, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NBrSeP, F. 135,5 bis 136,5° (CH<sub>3</sub>OH), wie vorst. mit Se. — *Phenyl-[p-bromphenyl]-[pyridyl-(2)]-phosphin*, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NBrP, F. 90—91° (CH<sub>3</sub>OH), aus 13 g I + Pyridyl-(2)-MgBr in Bzl. Ae. (über Äthyl-MgBr dargestellt); 2 g. Daneben *Dipyridyl-(2,2')*, F. 69—70°, Kp.<sub>0,01</sub> 90—150°; 1,5 g. *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NBrP · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 132° (A.). *Sulfid*, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NBrSP, F. 109°, aus 6 g vorst. Verb. + S wie oben; 4 g. *Methojodid*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>NBrJSP, F. 132 bis 134° (Zers.), mit CH<sub>3</sub>J in Nitromethan in 68 Std. bei 50°, aus A. gelbe Kristalle. — *Tetramethylphosphoniumjodid*, C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>JP, Zers. bei 210° (A.), aus vorst. Sulfid durch 4 std. Kochen mit CH<sub>3</sub>J unter Verschluss. — *Phenyl-[p-bromphenyl]-[pyridyl-(3)]-phosphin*. — Kp.<sub>0,15</sub> 202—210°, analog vorst. Verb. mit Pyridyl-(3)-MgBr; viscoses Öl. *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NBrP · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 143—144° (Zers.; A.). *Sulfid*, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NBrSP, F. 115—116° (A.). — *[p-Methoxyphenyl]-dichlorphosphin*, Kp.<sub>13</sub> 150°, aus 600 g Anisol + 760 g PCl<sub>3</sub> + 120 g AlCl<sub>3</sub> (36 std. Kochen); 100 g. — *[p-Methoxyphenyl]-diäthylphosphin* (III), Kp.<sub>40</sub> 166—171°, aus 26 g vorst. Verb. + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr (1/2 std. Kochen); 19 g. *Methojodid*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>OJP, F. 132—133° (A.—Ae.). — *[p-Oxyphenyl]-diäthylphosphin*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OP, Kp.<sub>19</sub> 168—176°, aus vorst. Verb. + HJ durch 2 std. Kochen unter CO<sub>2</sub> auf 135°, Neutralisieren u. Ausäthern. *Methojodid*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>OJP, F. 168—169° (A.). — *Phenyl-[p-methoxyphenyl]-chlorphosphin* (VI), C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>OCIP, Kp.<sub>0,15</sub> 143—152°, aus 130 g des Dichlorphosphins mit Diphenyl-Hg; 35 g. — *Phenyl-[p-methoxyphenyl]-n-butylphosphin*, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>OP, Kp.<sub>0,025</sub> 139—141°, aus 60 g vorst. Verb. + n-Butyl-MgBr; 46 g. — *Phenyl-[p-benzoyloxyphenyl]-n-butylphosphin*, C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>P, F. 91° (A.), durch 2 1/2 std. Kochen von 18 g vorst. Verb. + HJ bei 125—130° unter CO<sub>2</sub> u. Schütteln der mit 20%ig. NaOH alkalisierten Lsg. mit Benzoylchlorid; 23,5 g; bei zu langem Schütteln entsteht *Phenyl-n-butyl-[p-benzoyloxyphenyl]-phosphin-oxyd*, C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>P, F. 136° (wss. A.). *Sulfid*, C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>SP, F. 66—67° (A.), aus 187 g vorst. Verb.; 17 g; krist. aus Cyclohexan mit 1/2 Mol Cyclohexan, F. 36—38° (wachsartige M.). — *Phenyl-[p-oxyphenyl]-n-butylphosphinsulfid*, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>SP, F. 97 bis 98° (Cyclohexan), durch 8 std. Kochen vorst. Verb. mit 10%ig. alkoh. NaOH, Verdünnen u. Sättigen mit CO<sub>2</sub>; 100%. *l-Phenyl-[p-carboxymethoxyphenyl]-n-butylphosphinsulfid* (I-IV), C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>SP, durch Zufügen von 9 g vorst. Verb. + Bromessigsäureäthylester zu NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in A. (1/2 std. Kochen), Verdünnen, Abdampfen, Ansäuern, Isolieren von IV, Behandeln des Na-Salzes mit d-α-Phenyläthylaminhydrochlorid in sd. A. u. Zers. des gebildeten d-α-Phenyläthylaminsalzes [C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>SP · C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N, F. 209—210° (A.); 5 g] in Bzl. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; [M] — 9,7°. *l-NH<sub>4</sub>-Salz*, zers. sich zwischen 40 u. 80°; federartige Kristalle aus Bzl.; [M]<sub>D</sub> — 10,7° (weitere Rotationsmessungen mit anderen Wellenlängen s. Original). *d-IV*, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>SP, klebrige M., über das *l-Phenyläthylaminsalz* (F. 209—210° [A.]); [M]<sub>D</sub> + 9,6°. — *Phenyl-[p-methoxyphenyl]-äthylphosphin*, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>OP, Kp.<sub>20</sub> 210—211°, aus 36 g V + Äthyl-MgBr. *Methojodid*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>OJP, F. 114—115° (A.—Ae.). — *Phenyl-[p-oxyphenyläthyl]-phosphin*, Kp.<sub>0,1</sub> 160—175°, aus 27 g vorst. Verb. + HJ; 17 g. *Benzoylderiv.*, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>P, F. 79—80°; aus A. Nadeln. — *Phenyl-[p-benzoyloxyphenyl]-äthylphosphinsulfid*, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>SP, F. 83—84° (A.). — *Phenyl-[p-carboxymethoxyphenyl]-äthylphosphinsulfid*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>SP, F. 84° (Cyclohexan), aus 16 g vorst. Verb. + S in Bzl., 10 Min. Kochen, Kondensieren mit Bromessigsäureäthylester u. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> wie oben u. Reinigen über das Na-Salz (10 g). *l-Phenyläthylaminsalz*, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>SP · C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N, F. 206—207° (A.). *d-sek.-Butylaminsalz*, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>SP · C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N, F. 190—193° (A.—Aceton). *d-Aminocampfersalz*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>SP · C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON, F. 166—168° (A.). — *Phenyl-[p-methoxyphenyl]-n-propylphosphin*, C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>OP, Kp.<sub>0,3</sub> 163,5°, aus 39 g V + Propyl-MgBr; 23 g. *Methojodid*, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>OJP, F. 114° (W.). — *Phenyl-[p-methoxyphenyl]-[p-tolyl]-phosphin*, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>OP, F. 116—118°, Kp.<sub>0,1</sub> 197 bis 200°, aus 34,7 g V + p-Tolyl-MgBr. *Sulfid*, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>SP, F. 121—124° (A.). — *Phenyl-[p-methoxyphenyl]-[p-tolyl]-[p-chlorphenacyl]-phosphoniumbromid*, C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>ClBrP, F. 199°, aus vorst. Verb. mit p-Chlorphenacylbromid. — *Phenyl-[p-bromphenyl]-[p-methoxyphenyl]-phosphin*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>OBrP, F. 71° (CH<sub>3</sub>OH), Kp.<sub>0,01</sub> 204°, aus I + p-Anisyl-MgBr. — *Dichlor-bis-[phenyl-(p-bromphenyl)-(p-dimethylaminophenyl)-phosphin]-Pd*, C<sub>40</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd, schm. z. Teil bei 247—249°, aus 1 g VI + Ammoniumpalladochlorid in wss. A.; rotes Pulver. — *Dichlor-bis-[phenyl-(p-bromphenyl)-äthylphosphin]-Pd*, C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd, F. 172,5—174° analog vorst. Verb.; orangefarbene Nadeln aus sd. Aceton. — *Tri-[pyridyl-(2)]-phosphin*, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>P, F. 113—114° (CH<sub>3</sub>OH), Kp.<sub>0,15</sub> 210°, aus Pyridyl-(2)-MgBr + PCl<sub>3</sub> in Bzl.; 3,1 g. Daneben Pyridyl-(2,2'). — *Tri-[pyridyl-(2)]-arsin*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>As, F. 85°, Kp.<sub>0,1</sub> 180—210°, analog mit AsCl<sub>3</sub>; 9 g (roh). (J. chem. Soc. [London] 1944. 276 bis 283. Juni. Cambridge, Univ., Chem. Labor.)

**Gennady M. Kosolapoff**, *Verbesserte Methode zur Darstellung von Bis-arylphosphonsäuren*. Mittels Rk. von POCl<sub>3</sub> mit GRIGNARD-Reagens wurden Bis-arylphosphonsäuren in einfacher Weise dargestellt.

Versuche: *Diphenylphosphonsäure*, F. 190—192°, aus Phenyl-MgBr u. POCl<sub>3</sub> in Ae., Waschen des Rückstandes nach Abdestillieren des Ae. mit W., Lösen in warmer verd. NaOH und Füllen mit verd. HCl 55%; daneben aus dem NaOH-unlös. Anteil *Triphenylphosphinoxid*, F. 152—153°. — *Bis-p-chlorphenylphosphonsäure*, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>P, F. 133—135°; analog vorst. Verb., aus verd. A., 51%; daneben *Tris-p-chlorphenylphosphinoxid*, F. 171—172,5°. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2982 bis 2983. Dez. 1942. Dayton, Ohio.) BACH. 1380

**Gennady M. Kosolapoff**, *Isomerisierung von Alkylphosphiten*. 4. Mitt. *Die Synthese einiger Aralkylphosphorsäuren und ihrer Ester*. (3. vgl. C. 1945. II. 473.) Durch Umsetzung von Aralkylchloriden mit dibutylphosphorigsaurem Na (I) werden die Aralkylphosphonsäuredibutylester dargestellt, deren Hydrolyse zu den Aralkylphosphorsäuren führt.

Versuche: *Benzylphosphonsäure*, F. 166° (W.), durch Kochen des nachst. Esters mit konz. HCl 15 Std. am Rückfluß; 100% (Ausbeute). *Dibutylester*, Kp.<sub>4</sub> 140—143°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4820, durch 3std. Kochen (Rückfluß) von Benzylchlorid mit I (molar) in Xylol; 85%. — *p-Methylbenzylphosphonsäure*, F. 185° (aus W. in Blättchen); 100%. *Dibutylester*, Kp.<sub>20</sub> 213—215°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4852, aus p-Methylbenzylchlorid; 85%. — *p-Äthylbenzylphosphonsäure*, F. 178—178,5° (aus W. in flachen Nadeln); 100%. *Dibutylester*, Kp.<sub>3</sub> 147—150°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4845, aus p-Äthylbenzylchlorid (II); 88%. *Diäthylester*, Kp.<sub>14</sub> 176—178°, durch Erhitzen von II mit Triäthylphosphit (III) 4 Std. auf 150°; 78%. — *p-Butylbenzylphosphonsäure*, F. 162—163° (flache Nadeln aus Hexan); 80%. *Dibutylester*, Kp.<sub>2</sub> 175—178°, aus p-Butylbenzylchlorid, 70%. — *1-Naphthylmethanphosphonsäure*, F. 212—212,5° (glänzende Blättchen aus W.); 90%. *Diäthylester*, aus 1-Chlormethylnaphthalin mit III (4 Std. bei 150—160°); 87%. — *p-Phenylbenzylphosphonsäure*, F. 250° (Zers.; aus W.), aus p-Chlormethylbiphenyl u. I; Verseifen ohne Isolierung des Esters. — *9-Phenanthrylmethanphosphonsäure*, Zers.-Punkt 212° (A.-Bzl.-Hexan), aus 9-Chlormethylphenanthren u. I; Verseifung. — *1.3.5-Trimethylbenzol-2.4-bis-[methanphosphonsäure]*, aus Bis-[chlor-methyl]-mesitylen mit 2 Molen I (in Bzl.-Hexan, heftige Rk., dann 3std. Kochen), Verseifung, nach Lösen in verd. NaOH durch Ansäuern Pulver, das bei 300° nicht schmilzt. — *Anthracyl-9.10-bis-[methanphosphonsäure]*, Zers. Punkt 215° (blaßgelbe Nadeln durch Umfällen aus verd. NaOH), aus 9.10-Bis-[chlormethyl]-anthracen mit 2 Molen I (6 Std. Kochen in Xylol), durch Verseifung; 75%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2259—60. Dez. 1945. Dayton, Ohio, Monsanto Chem. Co.)

F. J. MEYER. 1380

**L. F. Audrieth und A. D. F. Toy**, *Die Aquoammonophosphorsäuren*. 2. Mitt. *Darstellung N-substituierter Derivate von Phenylestern von Amido- und Diamidophosphorsäuren* (1. vgl. C. 1942. I. 1240.) Die Aminolyse der aus der Rk. von POCl<sub>3</sub> mit Phenol in Ggw. von Pyridin entstehenden *Phenyldichlor- u. Diphenylchlorphosphate* mit Aminen wie CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>2</sub>, Anilin, Morpholin zu entsprechend N-substituierten *Phenylestern von Amido- u. Diamidophosphorsäure*, die nach C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPOCl<sub>2</sub> + 4RNH<sub>2</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPO(NHR)<sub>2</sub> + 2RNH<sub>2</sub>·HCl u. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>POCl + 2RNH<sub>2</sub> → (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PONHR + RNH<sub>2</sub>·HCl abläuft, ist nur bedingt erfolgreich, da stets Gemische entstehen, die teilweise untrennbar sind. *Phenyl-di-[methyl-amido]-phosphat* entsteht in guter Ausbeute, da es in CCl<sub>4</sub> weniger lösl. ist als das Nebenprod. *Diphenylmethylamidophosphat*. Im Falle von *Phenyldi-[cyclohexyl-amido]- u. Phenyl-di-[anilido]-phosphat* konnte kein geeignetes Lösungsm. zur Abtrennung von den entsprechenden N-substituierten Diphenylamidophosphaten gefunden werden. *Phenyldimorpholinophosphat* konnte auf Grund seiner H<sub>2</sub>O-Löslichkeit abgetrennt werden. Zur Darst. von N-substituierten Diphenylamidophosphaten wurde ein POCl<sub>3</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH-Verhältnis von 1:2 verwendet. Im Gegensatz zu den N-unsubstituierten Derivv. (I. c.) lassen sich die N-substituierten Diphenylamidophosphate nur schwer oder überhaupt nicht von ebenfalls sich bildendem *Triphenylphosphat* trennen. Die Darst. obiger Verb. wurde auch durch Aminolyse des Reaktionsgemisches POCl<sub>3</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH-Pyridin durchgeführt, ist aber für die Synth. von Diphenylamidophosphaten nicht zu empfehlen.

Versuche: *Phenyldi-[methylamido]-phosphat*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPO(NHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; F. 103 bis 105° (CCl<sub>4</sub>), a) durch Zutropfen von 0,2 Mol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPOCl<sub>2</sub> (II) zu überschüssigem wss. CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> unter Rühren bei 0°, Abfiltrieren, Auswaschen, Eindampfen u. Ausäthern; 84% (Ausbeute); b) aus einer POCl<sub>3</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH—C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N-Mischung (I)



(1 : 0,77 : 3), dargestellt aus 0,3 Mol POCl<sub>3</sub> in Chlf. + 0,231 Mol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH in 0,9 Mol Pyridin bei -2°, durch Zutropfen zu überschüssigem CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> bei 3°, Trennen der Schichten, Eindampfen, Ausziehen des Abdampfückstandes der Chlf.-Lsg. mit CCl<sub>4</sub> u. fraktionierte Kristallisation; 68,4%. — *Phenyldi-[cyclohexylamido]-phosphat*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPO(NHC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>, F. 124—125° (60%ig. A.), a) aus II + Cyclohexylamin in Chlf., Abfiltrieren u. Dest.; 92%; b) aus I + C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>2</sub> in Chlf. Abfiltrieren, Vakuum eindampfen u. Aufnehmen in 70%ig. sd. A.; 88,5%; verunreinigt mit VI. — *Phenyldi-[anilido]-phosphat*, F. 179—180° (80%ig. sd. A.), a) aus II + Anilin wie vorst.; 97,2%; b) aus I + Anilin wie vorst.; 96%; verunreinigt mit VII. — *Phenyldi-[morpholino]-phosphat*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OPO(NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>2</sub>, F. 85—86°, Kp.<sub>2</sub> 220—230°, aus II + Morpholin; 69,3%; b) aus I + Morpholin; 70%. Daneben VIII. — *Diphenyl-[methylamido]-phosphat*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PONHCH<sub>3</sub>, F. 95°, a) aus (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>POCl (III) + CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>; 75%; b) aus dem Gemisch POCl<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N (1 : 2 : 3; IV) + CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> wie vorst., Abdampfen u. fraktionierte Kristallisation aus 30%ig. A.; 37,5%. Daneben *Triphenylphosphat* (V). — *Diphenylmorpholidophosphat* (VIII), (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PO(NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O), F. 72,5—73,5° (Bzn.), a) aus III + Morpholin; 94%; b) aus IV + Morpholin in CCl<sub>4</sub> u. Dest. bei 240—250°/5 mm; 19%. Daneben V. — *Diphenylcyclohexylamidophosphat* (VI), (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PONC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, F. 104—105° aus III + C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>2</sub>, Nadeln aus 80%ig. A.; 98,5%. — *Diphenylanilidophosphat* (VII), F. 129—130° (A.), a) aus III + Anilin; 98,5%. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1337—39. Juni 1942. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) LEHWALD. 1380

L. F. Audrieth und A. D. F. Toy, *Die Aquoammonophosphorsäuren*. 3. Mitt. *N-substituierte Derivate von Phosphoryl- und Thiophosphoryltriamiden als wasserstoffbindende Agentien*. (2. vgl. vorst. Ref.) Zur Ermittlung des Einfl. der Struktur auf ihre wasserstoffbindenden Eigg. gegenüber Lösungsm. mit gelockerten H-Atomen, wird eine Anzahl *N-substituierter Thiophosphoryltriamide* durch Rk. des POCl<sub>3</sub>-Pyridin-Komplexes mit entsprechenden Aminen dargestellt u. diese zusammen mit ähnlichen Verbb. auf ihre Löslichkeit in W., Chlf. u. CCl<sub>4</sub> untersucht. Zum Vgl. wird auch eine Anzahl *N-substituierter Thiophosphoryltriamide* hergestellt. Die Ergebnisse lassen erkennen, daß beide Verbindungsklassen in Chlf. wesentlich löslicher sind als in CCl<sub>4</sub> u. daher als wasserstoffbindende Agentien geeignet sind. Eine dem N-Atom benachbarte Phenylgruppe (Anilid) setzt die Löslichkeit in Chlf. stark herab. Einführung einer CH<sub>3</sub>-Gruppe zwischen Amino- u. Phenylgruppe (Benzylamid) oder Hydrierung des Ringes (Cyclohexylamid) erhöht die Löslichkeit. Ggw. eines Äther-O-Atoms am Ring (Phenetid) erhöht ebenfalls die Löslichkeit (das O-Atom fungiert als weiterer Donator für Elektronen), jedoch nicht so stark wie die Einführung eines O-Atoms in den Ring (Morpholid). Die Thiophosphoryltriamide sind weniger lösl. als die entsprechenden Phosphorylamide.

Versuche: Nachst. N-substituierte Phosphoryltriamide entstanden aus POCl<sub>3</sub> in Chlf. durch Zufügen von Pyridin unter Rühren bei 0°, Zutropfen zu entsprechendem Amin in Chlf. bei 0°, 2std. Kochen u. Abfiltrieren (Mol-Verhältnis von Amin : POCl<sub>3</sub> : Pyridin in [ ]): *Trianilid*, PO(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, F. 211—214° (75%ig. A.; Zers. bei 250°), mit Anilin [1,2 : 0,2 : 0,6]; 82% (Ausbeute); (Löslichkeit in 100 g Lösungsm. bei 25°) 0,276 g in CHCl<sub>3</sub>. — *Tris-[cyclohexylamid]*, PO(NHC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>, F. 245—246° (Bzn.; Zers.), mit Cyclohexylamin [1,2 : 0,2 : 0,6]; 72%; 68,1 g in Chlf., 6,05 g in CCl<sub>4</sub>. — *Tri-p-toluidid*, PO(p-NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, F. 198—199° (A.; Zers. bei 250°), aus p-Toluidin [0,6 : 0,1 : 0,3]; 87,5%; 1,1 g in CCl<sub>4</sub>. — *Tri-otoluidid*, F. 229—230° (75%ig. A.; Zers.), aus o-Toluidin [0,6 : 0,1 : 0,3]; 55%; 1,87 g in CHCl<sub>3</sub>. — *Tris-[phenylhydrazid]*, PO(NHNHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, F. 185—187° (absol. A.; Zers.), aus Phenylhydrazin [0,6 : 0,1 : 0,3]; 84,3%; 0,064 g in CHCl<sub>3</sub>. — *Trimorpholid*, PO(NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>3</sub>, F. 191—192° (CCl<sub>4</sub>; Zers. bei 250°), aus Morpholin [1,2 : 0,2 : 1,2]; 67,8%; 57,82 g in Chlf., 0,702 g in CCl<sub>4</sub>. — *Tri-p-phenetidid*, PO(p-NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, F. 172—173° (75%ig. A.); Zers. bei 250°, aus p-Phenetidin [0,6 : 0,1 : 0,3]; 55,6%; 2,05 g in CHCl<sub>3</sub>. — *Tris-[benzylamid]*, PO(NHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, F. 98—99° (65%ig. A.; Zers. bei 250°), aus Benzylamin [0,6 : 0,1 : 0,3]; 42,2%; 56,5 g in Chlf., 0,236 g in CCl<sub>4</sub>. — Nachst. N-substituierte Thiophosphoryltriamide entstanden aus PS<sub>3</sub> + Amin (1 : 6) bei 5° u. 12std. Erwärmen: *Tri-piperidid*, PS(NC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)<sub>3</sub>, F. 121—122° (A.), aus Piperidin; 90,5%; stabil bis 200°; 99,5 g in Chlf., 32,97 g in CCl<sub>4</sub>. — *Trimorpholid*, PS(NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>3</sub>, F. 145,5—146° (A.), aus Morpholin; 89%; stabil bis 200°; 0,322 g in W., 47,2 g in Chlf. u. 1,341 g in CCl<sub>4</sub>. — *Tris-[cyclohexylamid]*, PS(NHC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>, F. 143,5—144,5° (absol. A.), aus Cyclohexylamin; 89,6%; stabil bis 250°; 28,24 g in Chlf., 2,25 g in CCl<sub>4</sub>. — Weitere Löslichkeiten: *Diphenylmorpholidophosphat*: 0,23 g in W., 71,9 g in Chlf. u. 6,27 g

in CCl<sub>4</sub>. — *Phenyl-di-[morpholid]-phosphat*: 336 g in W., 138 g in Chlf. u. 20,8 g in CCl<sub>4</sub>. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1553—55. Juli 1942.) LEHWALD. 1380

H. W. Grimmel, A. Guenther und Jack F. Morgan, *Phosphazoverbindungen und ihre Verwendung zur Darstellung von Amiden*. Die Bldg. N-monoacylsubstituierter Amine aus Aminen u. Carbonsäuren in Ggw. von PCl<sub>3</sub> verläuft nach Ansicht der Vff. nicht über die Säurechloride, sondern über die Phosphazoverbb. der Amine. Vff. führten zahlreiche Amine mit PCl<sub>3</sub> in ihre Phosphazoverbb. über u. setzten diese mit Carbonsäuren um. o- u. p-Nitranilin gaben im Gegensatz zu dem etwas mehr bas. m-Nitranilin keine Phosphazoverbb., ebenso p-Aminoacetanilid, 1-Aminoanthrachinon u. Aminocarbonsäuren. Dagegen ließ sich Sulfanilsäure in Pyridinlsg. in die Phosphazoverb. überführen. Phenylphosphazoanilid reagiert nicht mit Glycin, dl-Alanin, mit Sulfonsäuren u. den Na-Salzen von Carbonsäuren. Die Rk. mit p-Aminozoesäure führt zu keinem definierten Rk.-Produkt. Auch aus Phosphazochloriden u. Carbonsäuren lassen sich die entspr. Amide darstellen.

Versuche: Darst. der Phosphazoverbb.: Zu 2 Molen Amin in Toluol läßt man bei Zimmertemp. 0,4 Mol PCl<sub>3</sub> in Toluol unter Rühren zutropfen, wobei sich gewöhnlich das Aminhydrochlorid abscheidet. Die Suspension wird nach 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die Lsg. der Phosphazoverb. wird vom Aminhydrochlorid abgesaugt; die Amide wurden dargestellt durch 2std. Erhitzen der Phosphazoverb. mit der äquivalenten Menge Säure in sd. Toluol. *Phenylphosphazoanilid* (I), C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>P, F. 251—253°; 67,5% (Ausbeute). — *Benzoessäureanilid*, F. 161—162°, aus I u. Benzoesäure (II); 85%. — *Ameisensäureanilid*, F. 42°, aus I u. Ameisensäure. — *Acetanilid*, F. 113—114°, aus I u. Essigsäure; 74%. — *Propionsäureanilid*, F. 107 bis 108°; 65%. — *Laurinsäureanilid*, F. 77—78°; 74%. — *Stearinsäureanilid*, F. 97 bis 98°; 65%. — *Zimtsäureanilid*, F. 148—150°; 80%. — *Glykolsäureanilid*, F. 95 bis 96°; 49%. — *Oxalsäureanilid*, F. 248°; 45%. — *Malonsäureanilid*, F. 226—227°; 65%. — *Bernsteinsäureanilid*, F. 220—223°; 41%. — *Pimelinsäureanilid*, F. 154 bis 156°; 53%. — *Fumarsäureanilid*, F. 303—304°; 34%. — *Maleinsäureanilid*, F. 199—200°; 16%. — *Weinsäureanilid*, F. 248—250°; 45%. — *Benzoessäureanilid*, F. 161—162°; 85%. — *p-Nitrobenzoessäureanilid*, F. 210—211°; 83%. — *Salicylsäureanilid*, F. 134°; 74%. — *Anthranilsäureanilid*, F. 122—128°; 42%. — *Phthalsäureanilid*, F. 205°; 73%. — *Isophthalsäureanilid*, F. 279—281°; 55%. — *Terephthalsäureanilid*, F. 333—334°; 25%. — *3-Oxynaphthoesäure-(2)-anilid*, F. 244—246°; 89—100%. — *Nicotinsäureanilid*, 124—126°; 38%. — *4,4'-Dimethylphenylphosphazoanilid* (III), C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>P, F. 197—200°; 42%. — *Benzoessäure-p-toluidid*, F. 154—156°, aus III u. II; 56%. — *Acet-p-toluidid*, F. 146—148°, aus III u. Essigsäure; 58%. — *2,2'-Dimethoxyphenylphosphazoanilid*, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P, F. 138—140°; 32%. — *Benzoessäure-o-anisidid*, F. 61—63°, aus vorst. Verb. u. II; 72%. — *Benzoessäure-o-toluidid*, F. 143—144°. — *Benzoessäure-m-toluidid*, F. 120°; 80%. — *Benzoessäure-m-chloranilid*, F. 114—116°; 75%. — *Benzoessäure-m-nitranilid*, F. 156—157°; 70%. — *N-Benzoyl-m-aminophenol*, F. 169—171°; 7%. — *4,4'-Dibenzaminodiphenylamin*, F. 159—160°; 30%. — *N,N'-Dibenzoyl-m-phenylendiamin*, F. 241—243°; 71%. — *N,N'-Dibenzoyl-p-phenylendiamin*, F. 295—297°; 67%. — *N,N'-Dibenzoylbenzidin*, F. 343—345°; 94%. — *4,4'-Dibenzaminodiphenylmethan*, F. 246—247°; 20%. — *Benzoessäure-α-naphthylamid*, F. 157—159°; 39%. — *N-Benzoylsulfanilsäure*; 90%. — *2-Benzaminopyridin*, F. 82—84°; 52%. — *Benzoessäurecyclohexylamid*, F. 148—149°; 68%. — *Benzoessäure-n-butylamid*, F. 41—42°; 45%. — *Benzoessäuredodecylamid*, F. 67—68°; 60%. — *Laurinsäure-m-toluidid*, F. 55—56°; 88%. — *Propionsäure-3-chloranilid*, F. 83—85°; 77%. — *Stearinsäurebutylamid*; 60%. — *Propionsäureoctylamid*, F. 120—122°; 73%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 539—42. April 1946.) S. BRANDT. 1380

Henry Gilman und Russell N. Clark, *Verbesserte Methode zur Herstellung einiger siliciumorganischer Verbindungen*. Vff. beschreiben die Herst. einiger siliciumorganischer Verb. durch Umsetzung von SiCl<sub>4</sub> (I) oder Orthokieselsäureäthylester (II) mit der entsprechenden Li-Verbindung. Es wurden hergestellt: *Tetraäthylsilan*, 92% (Ausbeute). *Tetra-n-butylsilan*, 98% — *Tetraphenylsilan*, 99% — *Triphenylsilan*, aus 3 Molen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li u. 1 Mol I mit anschließender Hydrolyse 97% Ausbeute. — *Triphenyl-p-tolylsilan*, C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>Si, F. 134—135°, aus 3 Molen LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> u. 1 Mol I u. anschließender Einw. von 1 Mol p-Tolylithium, aus Essigester/Methanol, 91%. — *Diphenyl-di-p-tolylsilan*, C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>Si, F. 176—177°, aus 1 Mol I + 2 Molen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li u. 2 Molen Tollythium, aus Essigester/Methanol, 78%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1675—76. Aug. 1946. Ames, Iowa State Coll., Chem. Labor.) TIMMLER. 1380



**Humbert Morris, Ward Byerly und P. W. Selwood, Tri-o-tolylzinn und die Instabilität freier organometallischer Radikale.** Wie bei analogen Verbb. des Ge u. Pb (vgl. auch C. 1942. I. 2120) wird auch bei magnet. Messungen an *Tri-o-tolylzinn* (I) in Bzl. Diamagnetismus gefunden. Dies bedeutet, daß auch I als Dimeres, als *Hexa-o-tolyl-distannan*, vorliegt. Bei 25° lassen die gemessenen Suszeptibilitäten höchstens eine 2%ig., bei 80° höchstens eine 4%ig. Dissoziation in freie I-Radikale zu. Ebulliometr. Messungen an dimerem I u. an *Hexaphenyldiphumban* (II) in Bzl. ergeben Siedepunktserhöhungen, die im Laufe der Messung ständig abnehmen. II bildet sogar ein unlösl. Produkt. Dieses Verh. kann als irreversible Zers. der Dimeren gedeutet werden u. ebulliometr. Messungen sind daher zum Nachw. solcher freien Radikale ungeeignet. Vff. diskutieren die Existenzfähigkeit freier organometall. Radikale des Ge, Pb u. Sn u. bezweifeln, daß in den bisher in der Literatur beschriebenen Fällen solche Radikale aufgetreten sein können.

Versuche: *Tetra-o-tolylzinn*, F. 200—215°; durch 12std. Kochen der GRIGNARD-Verb. aus 150 g o-Bromtoluol u. 21,5 g Mg mit 33 g SnCl<sub>4</sub> in Ae.; 15 g (Ausbeute). — *Tri-o-tolylzinnbromid*, F. 94—96° (PAe.); durch Umsetzung vorst. Verb. in Chlf. mit Jod. Schütteln mit 30%ig. NaOH, Abtrennen der wss. Schicht u. Bromierung durch Schütteln mit verd. HBr; 1,5 g. — *Hexa-o-tolyl-distannan* (dimeres I), F. 208—210° (PAe.); durch Umsetzung vorst. Bromids in 18 ml Bzl. mit 18 ml A. u. 2 g Na u. Zers. mit W.; 0,25 g. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1727—29. Juli 1942. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.) PRCHAL. 1380

**Kenneth A. Kobe und Paul F. Lueth jr., Monomercurierung von Benzol.** Vff. arbeiteten die Monomercurierung von Benzol als unit process aus. (0,0555 Mol) HgO, in (0,613) Eisessig gelöst, wurden aus einer Kolonne in einen Autoklaven aus korrosionsfestem Stahl unter Röhren mit einer Geschwindigkeit von ~0,5 ml/Min. in eine Mischung von (1,12) Benzol u. (0,218) Eisessig bei 110° gedrückt, dann noch 1 Std. gerührt. Es hatten sich keine schwerlösl. polymerisierten Benzolderiv. gebildet. In der erkalteten, filtrierten Lsg. wurde durch Zugabe von 10 g CaCl<sub>2</sub> in 50 ml A. (95%) 16,0 g (Ausbeute 92%) rohes, nahezu reines Phenylquecksilberchlorid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>HgCl, F. 246—249° (Lit. 249—251°) gefällt. Die günstigsten Ausbeuten lagen bei Verhältnissen CH<sub>3</sub>COOH/HgO = 10—20 : 1 u. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/HgO = 15 : 1. Die Anwendung von Nitrobenzol als zusätzlichem Lösungsm. macht den Autoklaven überflüssig, doch ist das mit 83% Ausbeute erhaltene C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>HgCl nitrobenzolphaltig u. auch durch mehrfaches Umkristallisieren nicht rein zu erhalten. Die Löslichkeit von Hg(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Eisessig beträgt: 25° 7,73; 40° 15,0; 60° 32,7; 80° 64,3; 101° 125 g/100 g. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 309—13. März 1942. Seattle, Wash., Univ. of Washington.) WANNAGAT. 1380

**Robert L. Frank, Clark E. Adams, Robert E. Allen, Robert Gander und Paul V. Smith, Alkoxy- und Aryloxystyrole.** Die Darst. verschied. substituierter Styrole nach der Chloräthylierungsrk. (vgl. QUELET u. DUCASSE, C. 1940. I. 3102.; QUELET, C. 1940. II. 892. 893.) mit anschließender Dehydrohalogenierung wird beschrieben. In allen Fällen bildeten sich Diarylathan-Nebenprodukte. Ein Halogen-Atom im arom. Kern verhinderte die Reaktion. *3,4-Dimethoxystyrol* (IV) konnte nach dieser Meth. nur mit geringer Ausbeute erhalten werden, besser verlief die Darst. über das Additionsprod. von Methyl-MgJ an Veratrumaldehyd. *3-Methoxystyrol* (V) wurde durch Rk. des GRIGNARD-Reagens von 3-Bromanisol mit Äthylenoxyd u. anschließender katalyt. Dehydrierung gewonnen. *4-Phenoxystyrol* (VIII) wurde durch indirekte Dehydrierung eines Gemisches aus *1-[4-Phenoxyphenyl]-äthanol* (VI) u. seines Äthers (VII), nicht aber durch direkte Dehydrierung mit akt. Al-Hydroxyd erhalten. Mit besserer Ausbeute wurde VIII erhalten durch Dehydrierung des *2-[4-Phenoxyphenyl]-äthanol*s. Alle Styrole ließen sich zu weißen Pulvern polymerisieren.

Versuche: Nach der Chloräthylierungs-Rk. wurden hergestellt: *4-Methoxystyrol* (I), Kp.<sub>18</sub> 92—93°, bei einer Rk.-Temp. von 0—5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5608; 33% (Ausbeute). — *4-Methoxy-3-methylstyrol* (II), Kp.<sub>10</sub> 96—100°, bei 0—10°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5584, 38%. — *2-Methoxy-5-methylstyrol*, Kp.<sub>10</sub> 96—100°, bei 15—20°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5521; 34%. — *5-Isopropyl-4-methoxy-2-methylstyrol* (III), Kp.<sub>4</sub> 105—106°, bei 5—10°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5400; 49%. — *3,4-Dimethoxystyrol* (IV), Kp.<sub>8</sub> 116°, bei 0—10°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5693; 6%. — Aus den entsprechenden Phenolen wurden durch Methylierung erhalten: *o-Methylanisol*, Kp.<sub>20</sub> 77°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5170; 87%. — *p-Methylanisol*, Kp.<sub>35</sub> 83°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5122; 89%. — *Methylthymyläther*, Kp.<sub>14</sub> 99—101°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5062; 78%. — IV, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>6-7</sub> 113—115°, aus mol. Mengen CH<sub>3</sub>J u. Mg-Spänen in absol. Ae. u. Veratrumaldehyd, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,570, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,087, 18%, daneben *1-[3,4-Dimethoxyphenyl]-äthanol*, Kp.<sub>7</sub> 115—140°. —

*Dibromid* des IV, F. 97,5—98°, aus IV u. Br<sub>2</sub> in Eisessig, aus PAe. — 2-[3-Methoxyphenyl]-äthanol, Kp.<sub>1-2</sub> 104—108°, aus m-Bromanisol, Mg-Spänen u. Äthylenoxyd in absol. Ae.; 54%. — 3-Methoxystyrol (V), Kp.<sub>14</sub> 89°, aus vorst. Verb., durch Dehydrierung mit KOH, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5540; 69%. *Dibromid*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>OBr<sub>2</sub>, F. 66—67°, durch Bromieren in Eisessig, aus A. Plättchen. — 4-Phenoxyacetophenon, Kp.<sub>1-2</sub> 149—154°, aus Phenyläther, Essigsäureanhydrid u. AlCl<sub>3</sub> in absol. CS<sub>2</sub>; 78,5%. — 1-[4-Phenoxyphenyl]-äthanol (VI), aus vorst. Verb. u. Al-Isopropylat in trockenem Isopropylalkohol bei 100°, spaltet bei der Dest. H<sub>2</sub>O ab unter Bldg. des Äthers, C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> (VII), F. 113,5—114°, aus Isopropanol oder Äther. — 4-Phenoxystyrol (VIII), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O, Kp.<sub>1-2</sub> 111/113°, aus einem Gemisch von VI u. VII in Ae. durch 4std. Einleiten von trockenem HCl, nach Abdestillieren des Ae. Rückstand mit Pyridin 6 Std. auf 115° erhitzen. In ein Eis-HCl-Gemisch gegossen, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,6031, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,060; 17%. *Dibromid*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>OBr<sub>2</sub>, F. 96—98° (Zers.), aus VIII u. Br<sub>2</sub> in Eisessig, aus Eisessig Nadeln. — 4-Phenoxyphenyläthan, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O, Kp.<sub>2-3</sub> 112—114°, durch katalyt. Hydrierung von VIII mit RANEY-Ni bei 50° u. 100 at n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5658, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,037. *Tetrabromid*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>OBr<sub>4</sub>, F. 92 bis 93°, aus vorst. Verb., Br<sub>2</sub> u. Spuren von J<sub>2</sub> in CS<sub>2</sub>, aus A. Nadeln. — 4-Phenoxybrombenzol, Kp.<sub>3-4</sub> 124—128°, durch Bromieren von Diphenyläther in CCl<sub>4</sub>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,6088; 66%. — 2-[Phenoxyphenyl]-äthanol (IX), C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>3</sub> 160—162°, F. 14 bis 15°, aus der GRIGNARD-Verb. vorst. Verb. u. Äthylenoxyd in absol. Ae., n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5861, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1378; 52%. *Phenylurethan*, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, F. 80°, aus CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub> u. A. umkristallisiert. — IX gibt bei der Dehydrierung mit KOH bei 225 ± 5°/3—4 mm VIII mit 77%ig. Ausbeute. Zur Polymerisationsverhinderung bei der Dest. u. Aufbewahrung des VIII wird der Zusatz von 0,001 Teil Pikrinsäure empfohlen. — *Polystyrole* wurden durch 24std. UV-Bestrahlung hergestellt, die Reinigung erfolgte durch Lösen in Bzl. oder CHCl<sub>3</sub> u. Ausfällen mit A. oder Methanol. Die Erweichungspunkte u. Intrinsic-Viscositäten der Polymeren nachstehender Styrole wurden best.: V 235—240°, 0,69; I 124—128°, 0,41; II 137—145°, 1,46; III 153 bis 157°, 0,15; IV 185—188°, 0,41; VIII 140—145°, 1,11. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1365—68. 19/7. 1946. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) ROCH. 1410

St. Kaufmann, G. Rosenkranz und Josefina López, *Halogenierte Derivate von Methyleugenol*. 2. Mitt. 6-Brommethyleugenolglykol und 6-Bromhomoveratrumaldehyd (I. vgl. ROSENKRANZ u. MERCEDES PÉREZ, *Ciencia [Mexico]* 6. [1946.] 364.) 6-Brommethyleugenoldibromid (I; 4-Brom-5-[2'-3'-dibrompropyl]-veratrol) gibt mit Ag-Acetat in Eisessig das *Diacetat* von 6-Brommethyleugenolglykol (II; 4-Brom-5-[2'-3'-oxypropyl]-veratrol), das durch alkoh. KOH in II verwandelt wird. II wird durch Pb-Tetraacetat zu 6-Bromhomoveratrumaldehyd gespalten. — I, F. 77—78° (Ae./PAe.), durch Bromieren von 100 g Methyleugenol in Ae. mit Br<sub>2</sub> unter Kühlen; 137 g (Ausbeute). — II-*Diacetat*, durch 2std. Kochen von 65 g I u. 62,5 g Ag-Acetat in Eisessig, Vakuumeinengen des Filtrats u. Ausäthern; amberfarbenes Öl; 46,6 g. II, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br, F. 114—116°, durch 2std. Kochen von 46,6 g des Diacetats mit alkoh. KOH; seidige Nadeln aus PAe.-Aceton, 27,7 g. — 6-Bromhomoveratrumaldehyd, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br, F. 64—65°, Kp.<sub>2</sub> 140—145°, durch langsames Zufügen von 50 g Pb-Tetraacetat in Chlf. zu 31,6 g II in absol. Chlf. unter Rühren u. Kühlen, 1/2std. Rühren bei Raumtemp. u. 3std. Stehen u. Dest.; 13,3 g. *Oxim*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NBr, F. 115—116°; glänzende Blättchen. *Semicarbazon*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 200—202°; glänzende Blättchen. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2733—34. Dez. 1946. Havana, Cuba, Vieta Plasencia S. A., Res. Labor.) LEHWALD. 1460

Buu-Hoi, Ki-Wei Hiong und René Royer, *Beitrag zur Untersuchung der Allylumlagerung bei Phenolen*. *Allyläther von Phenolen* (R—O—CH<sub>2</sub>—CH=CH<sub>2</sub>) u. analoge Verbb. lagern sich beim Erwärmen zu *o-Allylphenolen* um. Zur Best. des Einfl. (z. B. der ster. Hinderung) von verschied. Radikalen, die ganz in der Nähe der Phenolfunktion oder der Stelle stehen, an die die Allylgruppe wandert, wird die Umlagerung am *Kreosol* [*Homobrenzcatechinmonomethyläther*] (I), an *Xylenolen* usw. durchgeführt. Der Allyläther des I, der einfach durch Red. von Vanillin nach CLEMMENSEN erhalten wird, lagert sich schon bei 200° zum nelkenähnlich riechenden *Homo-o-eugenol* (II) um. Auch die Umlagerung von *o-Chlorphenolallyläther* (III) ist ungemein leicht u. führt zum 2-*Chlor-6-allylphenol* (IV), das starken Geruch u. antisept. Eigg. besitzt. — Die *Allyläther von 1.3.4- u. 1.3.5-Xylenol* werden ebenfalls leicht zu 2.4-*Dimethyl-6-allylphenol* (V) u. 2-*Allyl-3.5-dimethylphenol* (VI) umgewandelt. Aus der Bldg. dieser Verbb. ist zu ersehen, daß die ster. Hinderung bei hohen Temp. u. an der Luft von geringem Einfl. ist. Das gleiche gilt von *Thymolallyläther* (VII), der sich zum 3-*Methyl-2-allyl-6-isopropylphenol* (VIII) umlagert, das noch leicht in Alkali lösl. ist, wie das 2-*Allyl-4-n-butylphenol* (IX) aus p-n-



Butylphenolallyläther u. das 2-Methyl-4-tert.-butyl-6-allylphenol (XI) aus 2-Methyl-4-tert.-butylphenol (X). Hingegen ist das Umwandlungsprod. aus tert.-Butyl-p-kresolallyläther (XII) fast vollständig, selbst in CLAISEN-Lsg. (konz. methanol. KOH), unlösl. u. gibt mit FeCl<sub>3</sub> nur noch geringe Färbung: Die Frage, ob es sich dabei um Bldg. eines Dimethylbutylcumarans handelt, wird durch den Brechungsindex zugunsten des 4-Methyl-6-allyl-2-tert.-butylphenols (XIII) entschieden, das somit als typ. „Kryptophenol“ anzusprechen ist. — In der Reihe der Oxychinoline tritt nur beim Allyläther des 8-Oxychinolins (XVI) Wanderung zu 7-Allyl-8-oxychinolin (XVII) (DRP 433 182; C. 1926. II. 2224) ein, während o-Allylcarbostyrylläther (XVIII) dieser Umlagerung nicht unterliegt, ein Beispiel, das die Verschiedenheit der beiden Chinolin-Ringe klar zeigt. — Der Äther des o-Oxydiphenyls (XIV) lagert sich leicht zum 2-Oxy-3-allyldiphenyl (XV) um.

Versuche: *Kreosol* (I), durch 48std. Erhitzen von 40 g Vanillin mit 100 g Zn-Acetan in 250 cm<sup>3</sup> Essigsäure u. konz. HCl (1:1), Kp.<sub>760</sub> 221—222°, 20 g; durch Red. von Piperonal fast vollständige Verharzung neben sehr geringen Mengen *Homobrenzcatechinmethylenacetal*, Kp.<sub>760</sub> 198—200° u. einem braunen Öl, Kp.<sub>10</sub> 240—270°. — *Homo-o-eugenol* (II), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>: Der I-Allyläther, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, wird fast quantitativ durch Erhitzen unter Rückfluß von I u. Allylbromid (Ia) in A. während einiger Min. erhalten, hellgelbe, sehr stark nach Geranien bis Gewürznelken riechende, leicht bewegliche Fl., Kp.<sub>30</sub> 143°. Die Umlagerung erfolgt durch 1std. Erhitzen auf 200° in Leuchtgasatmosphäre, wobei mit großer Ausbeute II, ziemlich viscose Fl. mit Nelkengeruch, Kp.<sub>16</sub> 142°, n<sup>11,3(7)</sup> 1,5400, entsteht; mit FeCl<sub>3</sub> dunkelgrüne Färbung. — 2-Chlor-6-allylphenyl (IV), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>OCl: o-Chlorphenolallyläther (III), aus o-Chlorphenol, Ia, KOH u. A. durch augenblickliche Rk., sehr betont riechende Fl., Kp.<sub>12</sub> 108—110°. Durch 0,5std. intensives Kochen von III entsteht IV, bernsteinfarbene stark riechende Fl., Kp.<sub>10</sub> 114°, n<sup>11,3</sup> 1,5565; mit FeCl<sub>3</sub> intensive Grünfärbung. — 2,5-Dimethyl-6-allylphenol, nach CLAISEN u. TOETZE, n<sup>11,3</sup> 1,5410; mit FeCl<sub>3</sub> olivgrüne Färbung. — 6-Allyl-2,4-dimethylphenol (V), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O, aus 1,3,4-Xylenolallyläther (bewegliche Fl., Kp.<sub>15</sub> 112°), bernsteinfarbige Fl. mit schwachem Geruch, Kp.<sub>10</sub> 120°, n<sup>11,3</sup> 1,5392; mit FeCl<sub>3</sub> olivgrüne Färbung. — 2-Allyl-3,5-dimethylphenol (VI), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O, aus 1,3,5-Xylenolallyläther, bernsteinfarbene Fl., Kp.<sub>760</sub> 238—240°, n<sup>11,3(7)</sup> 1,5400; mit FeCl<sub>3</sub> grüne Färbung. — o-Allylthymol (VIII), C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O, aus Thymolallyläther (VII) (Fl. von intensivem arom. Geruch, Kp.<sub>18</sub> 128°, Kp.<sub>16</sub> 124°), Fl. von durchdringendem Geruch, Kp.<sub>12</sub> 138—140°, n<sup>11,3</sup> 1,5272; mit FeCl<sub>3</sub> Grünfärbung. — 2-Allyl-4-n-butylphenol (IX), C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O, aus p-n-Butylphenolallyläther (Fl. von schwachem Geruch, Kp.<sub>10</sub> 138—139°), bernsteinfarbene Fl. mit schwachem Geruch, Kp.<sub>12</sub> 150°, n<sup>11,3</sup> 1,5265; mit FeCl<sub>3</sub> Grünfärbung. — 2-Methyl-4-tert.-butyl-6-allylphenol (XI), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O, aus tert.-Butyl-o-kresolallyläther (X) (Fl., Kp.<sub>15</sub> 130°, Kp.<sub>10</sub> 125°), sehr schwachgelbe Fl. von arom. Geruch, Kp.<sub>13</sub> 145—146°, n<sup>11,3</sup> 1,5256; mit FeCl<sub>3</sub> Grünfärbung. — 4-Methyl-2-tert.-butyl-6-allylphenol (XIII), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O, aus tert.-Butyl-p-kresolallyläther (XII) (riechende Fl., Kp.<sub>10</sub> 133°), flüchtige Fl. von ähnlichem Geruch wie das Ausgangsprod., Kp.<sub>10</sub> 124—125°, n<sup>11,3</sup> 1,5231; mit FeCl<sub>3</sub> Grünfärbung. — 2-Oxy-3-allyldiphenyl (XV), C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O, aus o-Oxydiphenylallyläther (XIV) (Fl. mit Nelkengeruch, Kp.<sub>1,9</sub> 132—133°), Fl. ohne bemerkenswerten Geruch, Kp.<sub>1,8</sub> 147—148°, an der Luft braun werdend. — 7-Allyl-8-oxychinolin, (XVII) C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ON, aus 8-Oxychinolinallyläther (XVI), (C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ON, hellgelbes sehr viscoses Öl, Kp.<sub>1</sub> ca. 148—150°; Pikrat, aus Bzl. lebhaft gelbe filzige Nadeln, Zers. 138—140°, Kp.<sub>12</sub> 185—190°, F. 42—43°; Pikrat, sehr feine prismat. hellgelbe Nadeln aus A., F. ca. 168—170° (Zers.). — Carbostyrylallyläther (XVIII), C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ON, gelbliches viscoses Öl von durchdringendem Geruch, Kp.<sub>12</sub> ca. 210—220°; Pikrat, schöne rechtwinklige harte glänzende gelbe Kristalle aus A., F. ca. 133—135° (Zers.). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 866—71. Okt./Dez. 1945. Paris, École Polytechn., Labor de Chim. organ.)

ROTTER. 1460

S. David, G. Dupont und C. Paquot, *Über einige Cyclopentadienderivate*. Cyclopentadien (I) ergibt bei der Hydrierung über RANEY-Ni in der Kälte in absol. A. beim Abbrechen der Rk. nach 1 Mol H<sub>2</sub>-Aufnahme reines Cyclopenten (II; Kp. 44°), beim Aushydrieren reines Cyclopentan (III; Kp. 49°), wie aus den RAMAN-Spektren erkennbar ist. II bzw. III bilden mit absol. A. azeotrop bei 43° bzw. 45,5° dest. Gemische, die durch W. zers. werden. Bei der Red. von I mit Na in A. entsteht überwiegend das Dimere von I, 4,7-Endomethylen-4,7,8,9-tetrahydroinden (IV; F. 32°). Die progressive Hydrierung von IV über Pd-Schwarz nach STAUDINGER liefert zunächst 4,7-Endomethylen-4,5,6,7,8,9-hexahydroinden (V; F. 56°), dann 4,7-Endomethylen-4,5,6,7,8,9-hexahydroindan (F. 77°). Wird über RANEY-Ni in der

Kälte hydriert, so findet nach Aufnahme von 1 Mol H<sub>2</sub> eine Abnahme der Hydrierungsgeschwindigkeit statt, es entsteht auch hier zunächst V. Vers., durch Rk. von I mit HBr in Ggw. von Benzoylperoxyd 3-Bromcyclopenten zu gewinnen, schlugen fehl. Beim Einleiten von HCl in eine Lsg. aus 33 g I in Toluol bei -15° bis zur Gewichtszunahme von 17 g, 1std. Stehen in der Kälte [instabiles 3-Chlorcyclopenten-(1); VI], 3std. Kochen mit 10%ig. NaOH u. Dest. der organ. Schicht erhielt man 11 g Cyclopenten-(1)-ol-(3) (Kp.<sub>12</sub> 52°, Kp. 140°; n<sub>D</sub><sup>16,5</sup> 1,4778. Phenylurethan, F. 128°) u. 4 g Di-[cyclopenten-(3)-yl-(1)]-äther (Kp.<sub>12</sub> 86—88°; D.<sub>4</sub><sup>16,5</sup> 0,9773; n<sub>D</sub><sup>16,5</sup> 1,4954); ferner eine bei 120° dest. Fl., die kein Phenylurethan lieferte. Wird eine 50%ig. alkoh. Toluollsg. des wie vorst. hergestellten instabilen VI zu wss. KCN getropft u. mehrere Std. in der Kälte gerührt, so entsteht in 24%ig. Ausbeute 3-Cyancyclopenten-(1) (Kp.<sub>15</sub> 56°; D.<sub>4</sub><sup>15</sup> 0,9579; n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,4669). Durch Verseifen von 5 g des Nitrils in etwa 15%ig. wss. alkoh. NaOH (mehrtdäiges Kochen bis zur Beendigung der NH<sub>3</sub>-Entw.) u. Behandeln mit HCl werden 2 g Cyclopenten-3-carbonsäure (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, F. 118° [W.]) erhalten, deren Cu-, Pd-, Ag-, Ba- u. Co-Salze leicht löslich sind. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 561—64. Nov./Dez. 1944. Paris, Ecole Normale supérieure, Labor. de Chim.) LEHWALD. 1810

Kenneth N. Campbell und John P. McDermott, *Reduktion vielfacher Kohlenstoffbindungen*. 5. Mitt. *Reduktion aromatischer Kohlenwasserstoffe und Dialkylacetylene durch Calcium-Ammoniak*. 48. Mitt. *über Alkylacetylene*. (4. vgl. C. 1945. I. 1353; 47. vgl. C. 1945. II. 777.) Bei Nacharbeitung der Vers. von DUMANSKII u. Mitarbeitern (Журнал Русского Физико-Химического Общества [J. russ. physik.-chem. Ges.] 48. [1916.] 994.) u. von KAZANSKII u. Mitarbeiter (Известия Академии Наук СССР, Серия Химическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. chim.] 1937. 547) entstand bei beiden Methoden bei Red. von Bzl. u. Toluol mit Ca + NH<sub>3</sub> bzw. Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> das gleiche Prod., das durch Rektifikation nicht getrennt werden konnte. Unter Anwendung verschied. chem. u. physikal. Methoden wurde festgestellt, daß im Falle des Bzl. 75% Cyclohexen entstand, im Falle des Toluols bildete sich etwa 70—80% Monoolefin. Unterss. des RAMANSPEKTR. zeigten ein Gemisch von 30% Toluol, 40% 1-Methyl- u. 30% 4-Methylcyclohexen-(1). Bei Red. von Bzl. oder Toluol mit ungenügender Menge Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> entstanden die gleichen Gemische, nur mit höherem Aromatenanteil. Analoge Redd. von Dipropyl-, Dibutyl- u. Butyläthylacetylen lieferten, dem üblichen Red.-Mechanismus gemäß, die entsprechenden trans-Olefine.

Versuche: Meth. A.: Einleiten von trockenem NH<sub>3</sub> in Ca-Späne unter H<sub>2</sub>O-Ausschluß u. Kühlung mit fl. NH<sub>3</sub> bis zum Verbrauch allen Ca, Abziehen des überschüssigen NH<sub>3</sub> bei 22°/100 mm, Zufügen einer Lsg. von KW-stoff in trockenem Ae., 24 std. Stehen, Ausäthern, Waschen der äther. Lsg. u. Destillation. — Meth. B.: 4std. Einleiten von NH<sub>3</sub> in eine turbinierete Mischung von KW-stoff u. Ca-Späne in Ae. unter H<sub>2</sub>O-Ausschluß u. Kühlung mit fl. NH<sub>3</sub>, 12std. Stehen bei Raumtemp. u. Aufarbeiten wie vorstehend. — Aus 0,25 Mol Bzl. u. 0,87 Mol Ca entstand nach A 65% (Ausbeute), nach B 32% eines Prod. von Kp. 81° (n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4500; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8134), das über RANEY-Ni bei Raumtemp. bei 3 at 0,0077 Mol H<sub>2</sub> aufnahm u. kein Maleinsäureanhydridaddukt lieferte. Aus den n- u. D-Werten u. dem RAMANSPEKTR. folgte, daß das Prod. aus 25—30% Bzl. u. 70—75% Cyclohexen (Dithiocyanat, F. + Misch-F. 57—58°) bestand. — Bei analoger Red. von Toluol entstanden nach A 15 g Rk.-Prod. (Kp. 105—107°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4540; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8135; H<sub>2</sub>-Aufnahme über Ni 0,0035 Mol; Br<sub>2</sub>-Absorption bei 0° 0,04 Mol/0,1 Mol), das gemäß RAMANSPEKTR. aus 30% Toluol, 30% 4-Methylcyclohexen-(1) u. 40% 1-Methylcyclohexen-(1) bestand. — trans-Octen-(3), Kp.<sub>739</sub> 122°, F. — 106°, aus n-Butyläthylacetylen wie vorst.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4122; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7156; 67%. — trans-Octen-(4), F. — 93°, Kp.<sub>740</sub> 121,5°, aus Dipropylacetylen; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4113; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7144; 65%. — trans-Decen-(5), F. — 73°, Kp.<sub>740</sub> 170°, aus Dibutylacetylen; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4235; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7406; 91%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 282—83. Febr. 1945. Notre Dame, Ind., Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. 1810

Theodor Plotz, *Inosite*. Übersicht über die Isomerieverhältnisse, Vork., Konst., Konfigurationsbeweise, Umwandlung in Inosose, Synth. u. Aromatisierung. (Chemie 56. 231—33. 21/8. 1943. Heidelberg, Inst. f. d. Chem. des Holzes u. der Polysaccharide.) LEHWALD. 1860

I. M. Heilbron, E. R. H. Jones und R. N. Lacey, *Untersuchungen in der Polyreihe*. 22. Mitt. *Kondensationen zwischen Methylpropargyläther und α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen*. (21. vgl. C. 1946. II. 1717.) Propargylmethyläther (I) reagiert nach GRIGNARD mit Crotonaldehyd in 60, mit Mesityloxyd in 50 u. mit Äthylidenaceton in 25%ig. Ausbeute zu Carbinolmethyläthern (IIa, b, c), die sich mit verd.



Säure in die Carbinole IIIa, b, c umlagern. Diese zeigen die für Vinylacetylenchromophore typ. Absorption. Kondensation der GRIGNARD-Verb. von I mit dem für die Synth. von Vitamin A u. ähnlichen Prodd. wichtigen 7-[2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-(1')-yl]-5-methylheptadien-(3.5)-on-(2) ( $\beta$ -C<sub>17</sub>-Keton) (IV) scheint analog das 1-Methoxy-9-[2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-(1')-yl]-4.7-dimethylnonadien-(5.7)-in-(2)-ol-(4) (V) zu liefern. V lagert sich mit Säure in 1-Methoxy-9-[2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-(1')-yl]-4.7-dimethylnonadien-(4.6)-in-(2)-ol-(8) (VI) um. Dehydratation von VI ergibt nicht ein konjugiertes Tetraenin, sondern unter Wanderung der Ringdoppelbindung in die  $\alpha$ -Stellung oder Ringschluß (?) ein Trienin. Verss. zur Darst. desselben Prodd. durch Kondensation von 7-[2'.6'.6'-Trimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexenyl]-5-methylheptadien-(3.5)-on-(2) ( $\alpha$ -C<sub>17</sub>-Keton; VII) mit I scheitern.

Versuche: 2.3-Dibrompropylmethyläther, Kp.<sub>16</sub> 82—83°, aus Allylbromid durch Kochen mit Na-Methylat in Methanol, Zutropfen von Br<sub>2</sub> derkalten Lsg., Zugabe von W., Trennung u. Dest.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5123. — Propargylmethyläther (I), Kp. 63—64°, aus dem Dibromäther durch Zugabe zu KOH in Äthylenglykol bei 90—100° u. Abdest. aller Prodd. unter Kp. 90°. Die getrocknete obere Phase des Destillats gibt nach Fraktionierung I; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3975. — 1-Methoxyheptin-(2)-ol-(4), C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>4</sub> 76°, durch Rk. von I mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Bzl., Zugabe von Butyraldehyd zu dem kalten Gemisch unter Rühren, 2std. Erhitzen auf 100°, Zugabe von NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. u. Dest.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4565.  $\alpha$ -Naphthylurethan, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, F. 66—67°, aus Ligroin Nadeln. — 1-Methoxyheptin-(5)-in-(2)-ol-(4) (IIa), C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>4</sub> 72°, aus I-MgBr durch Zutropfen von Crotonaldehyd in Bzl. unter Kühlung; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4795.  $\alpha$ -Naphthylurethan, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, F. 75 bis 76°, aus Ligroin Nadeln;  $\lambda_{\max}$  2230 Å ( $\epsilon$  = 66500). — 1-Methoxyheptin-(4)-in-(2)-ol-(6) (IIIa), C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>3</sub> 71°, aus IIa durch 48std. Stehen in Aceton-verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 20° u. Dest.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4976;  $\lambda_{\max}$  2280 Å ( $\epsilon$  = 13000).  $\alpha$ -Naphthylurethan, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, F. 65°, aus Ae.-Pae. Nadelchen;  $\lambda_{\max}$  2230 Å ( $\epsilon$  = 74000). — 1-Methoxy-4.6-dimethylheptin-(5)-in-(2)-ol-(4) (IIb), C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>3</sub> 76°, aus I-MgBr durch Zutropfen von Mesityloxyd in Ae. bei 0° u. 20std. Rühren bei 20°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4770. — 1-Methoxy-4.6-dimethylheptin-(4)-in-(2)-ol-(6) (IIIb), C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>3</sub> 73—74°, aus IIb analog IIIa; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4813;  $\lambda_{\max}$  2280 Å ( $\epsilon$  = 13000). — 1-Methoxy-4-methylheptin-(5)-in-(2)-ol-(4) (IIc), C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>3</sub> 72°, aus I u. Äthylidenaceton analog IIb; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4738. — 1-Methoxy-4-methylheptin-(4)-in-(2)-ol-(6) (IIIc), C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>4</sub> 73°, aus IIc analog IIIa;  $\lambda_{\max}$  2260 Å ( $\epsilon$  = 11500). — 7-[2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-(1')-yl]-5-methylheptadien-(3.5)-on-(2) (IV), Kp.<sub>0.0001</sub> 75—80°, aus dem Semicarbazon durch 12std. Kochen mit Ligroin u. 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5475;  $\lambda_{\max}$  2825 Å ( $\epsilon$  = 25500). — 1-Methoxy-9-[2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-(1')-yl]-4.7-dimethylnonadien-(5.7)-in-(2)-ol-(4) (?), V aus IV durch Zutropfen einer Lsg. in Ae. zu I-MgBr in kaltem Ae. u. 3—4std. Kochen unter Rühren; viscoses, orangefarbes Öl; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5204;  $\lambda_{\max}$  2380 Å ( $E_{1\text{cm}}^{1\%}$  = 660). Durch Dest. erhält man entweder V (?) als gelbliches, viscoses Öl, Kp.<sub>0.0001</sub> 85—90°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5280;  $\lambda_{\max}$  2390 Å ( $E_{1\text{cm}}^{1\%}$  = 750,  $\epsilon$  = 24000) oder Prodd. mit höherem n<sub>D</sub> u. Kp. u. verschied. Lichtabsorption. — 1-Methoxy-9-[2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-(1')-yl]-4.7-dimethylnonadien-(4.6)-in-(2)-ol-(8) (VI), C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>0.0001</sub> 100—110°, aus V durch 20std. Stehen in Aceton-verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 19° u. Dest., rotes, viscoses Öl; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5446;  $\lambda_{\max}$  2810 Å ( $\epsilon$  = 25000). — 7-[2'.6'.6'-Trimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexenyl]-5-methylheptadien-(3.5)-on-(2) (VII), C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O, aus rohem „ $\alpha$ -Jonon-C<sub>14</sub>-Aldehyd“ (Darst. vgl. 5. Mitt.) durch 72std. Kochen mit Al-tert.-Butylat in Bzl.-Aceton unter N<sub>2</sub>. Aus dem bei 75—80°/10<sup>-4</sup> mm destillierenden Öl; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5306. Semicarbazon, C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>ON<sub>3</sub>, F. 162°, aus wss. Methanol Nadeln;  $\lambda_{\max}$  2950 Å ( $\epsilon$  = 42500). Aus dem Semicarbazon reines VII analog IV, Kp.<sub>0.0001</sub> 75—80°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5446;  $\lambda_{\max}$  2825 Å ( $\epsilon$  = 24000). — Verb. C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O, Kp.<sub>0.0001</sub> 70—80°, aus VII durch Rk. mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Ae. unter N<sub>2</sub>; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4942;  $\lambda_{\max}$  2190, 2310, 2380 Å ( $\epsilon$  = 5500, 6000, 6000). Sie gibt ein 2.4-Dinitrophenylhydrazon u. enthält aktives H. Nach Abtrennung der Ketonfraktion aus dem Rohprod. mit GIRARD-P-Reagens u. chromatograph. Reinigung der Nicht-Ketonfraktion erhält man die Verb. als Öl, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5230,  $\lambda_{\max}$  2700 Å ( $\epsilon$  = 13000). (J. chem. Soc. [London] 1946. 27—30. Jan. London, Imperial Coll. of Science and Technology.)

SCHIEDT. 1870

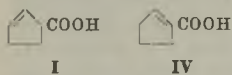
Buu-Hoï, Paul Cagniant und Léon Palfray, *Neue Beispiele für die Ring-erweiterung unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid*. Im Gegensatz zu den Angaben von HUSTON u. GODDEMOOD (J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 2432.) entsteht bei der Einw. von AlCl<sub>3</sub> auf Bzl. u. Cyclopentylcarbinol (I) nicht Cyclopentylmethylbenzol (Ia) u. 1.4-Bis-[cyclopentylmethyl]-benzol, sondern Cyclohexylbenzol (II) u. 1.4-Dicyclohexylbenzol (III), wie durch die physikal. Daten nachgewiesen wird; durch

Se-Dehydrierung bei 320° wird II zu *Diphenyl* (IV) u. III zu *Terphenyl* (V) umgewandelt. Alle 4 Prodd. werden durch Misch.-FF. mit Prodd. aus anderer Herst. identifiziert. Die hohen Ausbeuten an IV u. V sprechen für die Reinheit der Ausgangsprodd. II u. III. — Die ringerweiternde Wrkg. von AlCl<sub>3</sub> wird bereits von ZELINSKY u. Mitarbeitern (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. [1933.] 1422) festgestellt; es wurden auch für die Ia (Ber. dtsh. chem. Ges. 64. [1931.] 187.) stark abweichende Werte gefunden (Gegenüberstellung). — Der Mechanismus obiger Rk. wird folgendermaßen erklärt u. ist mit anderen Autoren in Übereinstimmung: Unter Einw. von AlCl<sub>3</sub> entsteht aus I *Chlorcyclohexan*, das mit Bzl. unter Bldg. von II u. III reagiert. — Durch Kondensation der Chloride der Decan-, Laurin- u. Stearinsäure mit II in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> werden die drei Ketone *4-n-Decanoyl-II*, *4-Lauroyl-II* u. *4-Stearoyl-II* erhalten, von denen das erste fl., die andern gut krist. sind. Die drei Verbb. werden mit den Verbb. nach HUSTON (l. c.) gleichfalls erhalten. — Im gleichen Zusammenhang wird noch gefunden, daß der von den erwähnten Autoren aus Cyclobutylcarbinol (Ib) erhaltene Körper nicht Cyclobutylmethylbenzol, sondern *Phenylcyclopentan* (VI) ist. Auch hier tritt noch Ringerweiterung ein, wobei als erste Rk. des AlCl<sub>3</sub> auf Ib die Bldg. von *Chlorcyclopentan* ist, das dann mit Bzl. reagiert; der Nachw. der Konst. von VI wird durch sein Acetylderiv. u. den F. seines Semicarbazons erbracht. Die Betrachtungen von HUSTON u. GOODMOOD über die Beziehungen zwischen Mol.-Refr. oder Parachor u. Konst. der Cyclanlybenzole können nach diesen Feststellungen als nicht zutreffend angesehen werden.

Versuche: *Cyclobutylcarbinol* (Ib), durch Red. von Cyclobutylcarbonsäure-äthylester Kp.<sub>760</sub> 142—143°. — *Cyclopentylcarbinol* (Ia), nach TURKIEWIECZ (C. 1939. II. 629.) aus Trioxymethylen u. Cyclopentyl-MgBr. — Die Kondensation von Ia u. Ib mit Bzl. wird durch Mischen von 20 g Alkohol mit 100 cm<sup>3</sup> Bzl. u. 20 g AlCl<sub>3</sub> u. 2—3std. Erhitzen unter Rückfluß nach Beendigung der Rk. vollzogen. — *Cyclohexylbenzol* (II), Fl. mit sehr starkem angenehmem Geruch, Kp.<sub>20</sub> 118—120°, 15 g (Ausbeute). — *Diphenyl* (IV), durch Erhitzen von II mit Se auf 280—320°, Nadeln, F. 71°. — *1,4-Dicyclohexylbenzol* (III), neben II, Kp.<sub>20</sub> 190—200°, aus A., F. 101—102°, 5 g. — *Terphenyl* (V), durch 24std. Erhitzen von III mit 3,5 Molen Se auf 320—350° (oder mit Br<sub>2</sub> auf 160°), aus Bzl. Nadeln, F. 207°. — *Cyclopentylbenzol* (VI), aus Ib wie beschrieben, Kp. 215—217°, D.<sub>17</sub>(<sup>20</sup>) 0,9580. — *4-n-Decanoylcyclohexylbenzol*, durch FRIEDEL-CRAFTS-Rk. zwischen II u. Caprinsäurechlorid, fettartige Substanz, Kp.<sub>20</sub> 260°, 60%; *Semicarbazon*, aus A. seidige Nadeln, F. 109°. — *4-Lauroylcyclohexylbenzol*, wie vorher, Kp.<sub>20</sub> 282—283°, aus A. lange seidenglänzende Nadeln, F. 54°; kein krist. Semicarbazon. — *4-Stearoylcyclohexylbenzol*, feine seidenglänzende Nadeln aus Aceton, F. 56—58°, schlechte Ausbeute. — *4-Acetylcyclopentylbenzol*, Fl.; *Semicarbazon*, F. 212°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 975—78. Okt./Dez. 1945. Paris, École Polytechn., Labor. de Chim. Organ.)

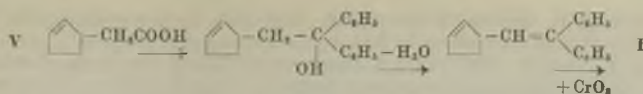
ROTTER. 1960

**Buu-Hoi und Paul Cagniant**, *Synthese der dl-Aleprolin- und Isoaleprolinensäure aus Cyclopentadien*. Von COLE u. CARDOSO (vgl. C. 1939. II. 3705.) werden aus *Chaulmoograöl* (*Hydnocarpus wightiana*) in sehr geringen Mengen (aus 200 Liter der Gesamtmenge wenige cm<sup>3</sup>) Aleprestinsäure u. Aleprolinensäure [ $\Delta^2$ -Cyclopentenylcarbonsäure] (I), in 42%ig. Reinheit gewonnen. Zur Best. der physiol. Eigg. wird I synthet. hergestellt. Das  $\Delta^2$ -Cyclopentenonitril (II), das aus



$\Delta^2$ -Chlorcyclopenten (III) u. CuCN nicht entsteht, bildet sich nach DAVID u. Mitarbeitern (C. 1946. II. 2151) in einfacher Weise in wss.-alkohol. Lsg. mit KCN. Durch alkal. Verseifung bildet sich daraus leicht eine Säure, F. 118°, der die Autoren die Formel I geben, für die jedoch nach Vff. eher die Formel der isomeren  $\Delta^1$ -Cyclopenten-carbonsäure („Isoaleprolinensäure“) (IV) zutrifft; IV ist durch Alkaloide nicht abbaubar (indédoubleable) u. ihre Eigg. sind mit jenen ident., die die Säure aus *Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)* (Dehydratisierung mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) zeigt. Es ist daher sicher, daß II bei der alkal. Verseifung eine quantitative Wanderung der Doppelbindung von  $\Delta^2$  nach  $\Delta^1$  erleidet. Daher wird von Vff. zur I-Herst. der Abbau ihres höheren Homologen, der  $\Delta^2$ -Cyclopentenyllessigsäure (V), die leicht aus III durch Malonsäuresynth. entsteht, verwendet. Zum Abbau wird die Meth. BARBIER-LOQUIN-WIELAND angewandt (z. B. SKRAUP u. SCHWAMBERGER, Liebigs Ann. Chem. 462. [1928.] 152): Der  $\Delta^2$ -Cyclopentenyllessigsäureäthylester wird mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr zu 1,1-Diphenyl- $\Delta^2$ -cyclopentenylmethylcarbinol (VI) kondensiert, das zu 1,1-Diphenyl- $\Delta^2$ -cyclopentenyläthylen (VII) dehydratisiert wird.



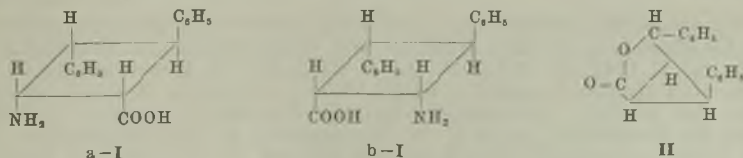


VII wird mit CrO<sub>3</sub> in Essigsäure zur gewünschten *dl*-I oxydiert. Die Ausbeuten sind sehr schlecht, da VII im Gegensatz zu seinen höheren Homologen unbeständig ist. Bei der Einw. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr auf V entstehen geringe Mengen *Δ*<sup>2</sup>-Cyclopentenylmethylphenylketon (VIII). I ist zum Unterschied zu seinem Isomeren IV nicht krist. u. gibt ein viel niedriger schm. Amid, ein Fall, der in der Cyclenreihe allg. zu sein scheint (*Δ*<sup>2</sup>-Derivv. schm. tiefer als *Δ*<sup>1</sup>-Derivv.).

Versuche: *Δ*<sup>2</sup>-Cyclopentenonitril (II), a) aus 50 g III in 50 g 95%ig. A. u. 100 g KCN in 200 cm<sup>3</sup> W., Kp.<sub>15</sub> 50°, 35 g (Ausbeute); b) bei Verwendung von 50 g Aceton anstatt A., 38 g. — *Δ*<sup>1</sup>-Cyclopentencarbonsäure (IV), durch 48std. Verseifung von II mit alkohol. KOH, Kp.<sub>15</sub> 210—218°, aus PAe., F. 120—121°; keine Depression mit IV nach COOK u. LINSTED; Chlorid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCl, mit SOCl<sub>2</sub>, Fl. mit stechendem Geruch, Kp.<sub>12</sub> 70—72°; Amid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ON, durch Behandlung des Chlorids mit konz. NH<sub>3</sub> in der Kälte, aus W. feine seidenartige Nadeln, F. 210°, bei 150° Sublimation; durch Verseifung IV. — Abbau von *Δ*<sup>2</sup>-Cyclopentenylessigsäure (V): V, durch Malonsäuresynth. in Xylol, gibt bei Behandlung mit SOCl<sub>2</sub> *Δ*<sup>2</sup>-Cyclopentenylessigsäurechlorid, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>OCl, Fl. von durchdringendem unangenehmem Geruch, Kp.<sub>28</sub> 87°. — *Δ*<sup>2</sup>-Cyclopentenylacetamid, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ON, aus W. leicht sublimierbare glänzende leichte Plättchen, F. 133°. — Bis-[*Δ*<sup>2</sup>-cyclopentenylacetyl]-*p*-phenyldiamin, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, durch Behandlung des Chlorids mit *p*-Phenyldiamin in Ggw. von Pyridin, aus Isoamylalkohol feine seidenglänzende Nadeln, F. 248°. — Bis-[*Δ*<sup>2</sup>-Cyclopentenylacetyl]-naphthylendiamin-(1.5), C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, wie vorher mit 1.5-Naphthylendiamin, aus Amylalkohol feine Nadeln, F. 298° (Momentan-F.), 290° Zers. (Capillare). Beide Derivv. wegen ihres hohen F. u. ihrer Kristallisationsneigung sehr zur Identifizierung von V geeignet. — 1.1-Diphenyl-2-*Δ*<sup>2</sup>-cyclopentenylmethylcarbinol (VI), durch langsames Zutropfen von *Δ*<sup>2</sup>-Cyclopentenylessigsäureäthylester (Kp.<sub>10</sub> 90°) in Ae. zu einer Ae.-Lsg. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr, Öl, das bei Dest. W. unter Verharzung verliert. — 1.1-Diphenyl-2-*Δ*<sup>2</sup>-cyclopentenyläthylen (VII), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>, durch Redest. des dehydratisierten VI, Fl. von arom. Geruch, Kp.<sub>20</sub> 200°, 40%. — *dl*-Aleprolinsäure (I), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, durch Oxydation von VII in Eisessig mit CrO<sub>3</sub> in 80%ig. Essigsäure, hellgelbes Öl von stechendem u. unangenehmem Fettsäuregeruch in der Wärme; Kp. 215—220°; unreines Amid, F. ca. 122°. I u. V sind Gifte für das Zentralnervensystem. — Bei Verseifung von II mit konz. HCl in der Hitze entsteht ein schwarzes Harz mit I-Geruch, aus dem jedoch I nicht gewonnen werden kann. — *Δ*<sup>2</sup>-Cyclopentenylmethylphenylketon (VIII), C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O, bei der Herst. von VI, Fl. von stark arom. Geruch, instabil an Licht u. Luft (Eindicken), Kp.<sub>20</sub> 155°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 978—81. Okt./Dez. 1945. Paris, Ecole Polytechn., Labor. de Chim. Organ.)

ROTTER. 2010

I. S. Goldstein und H. I. Bernstein, Untersuchungen über Truxillsäuren. 1. Mitt. Die Umlagerung von  $\zeta$ -Truxinamsäuren und die allgemeine Theorie der molekularen Umlagerungen. (Vgl. J. org. Chemistry 7. [1942.] 261.)  $\zeta$ -Truxin-a- u. -b-aminosäure (a-I u. b-I) werden mit NaOBr u. HNO<sub>2</sub> abgebaut. Aus a-I entsteht in beiden Fällen vorwiegend 2-[ $\alpha$ -Oxybenzyl]-3-phenylcyclopropancarbonsäure-(1)-lacton (II), aus b-I mit NaOBr eine unbekannte Bromsäure, mit HNO<sub>2</sub> nur Öle. Die Bldg. von II ist durch keine der bekannten Theorien über die Molekularumlagerung erklärbar. Es muß daher angenommen werden, daß eine Umkehr an einem C-Atom erfolgt, das nicht an der Rk. beteiligt ist.



Versuche:  $\delta$ -Truxinsäure (III), F. 174—175° (wss. CH<sub>3</sub>OH), durch Schmelzen von  $\beta$ -Truxinsäure mit KOH bis zur fl. Schmelze, Aufnehmen in W. u. Ansäuern; 93% (Ausbeute). —  $\zeta$ -Truxinsäure, F. 235—236° (Zers.; wss. CH<sub>3</sub>OH), durch 3std. Kochen von 169 g vorst. Verb. in Na-Acetat/Acetanhydrid bei 200—210°, Gießen in W., Erwärmen u. Stehen; 95,5 g. —  $\zeta$ -Truxin-a-amidosäure, F. 202—204° (wss.

Aceton), durch 2std. Erhitzen von vorst. Verb. in Acetanhydrid auf 140—150°, Vakuumabdampfen, Aufnehmen in Bzl. u. Einleiten von NH<sub>3</sub>; 66%. —  $\zeta$ -*Truxin-aminosäure* (a-I), F. 178—180° (Zers.), durch 2std. Stehen von vorst. Verb. in NaOCl bei 38—40°, Neutralisieren, schwaches Alkalisieren mit NaOH u. Einleiten von CO<sub>2</sub> in das Filtrat; 73%. *Acetylderiv.*, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N, F. 224—225° (wss. A.). — NH<sub>4</sub>- $\zeta$ -*Truxinat*, durch Einleiten von NH<sub>3</sub> in die Säure in A.; 78%. —  $\zeta$ -*Truxinimid*, F. 167—168° (A.), durch 1/4std. Erhitzen vorst. Verb. auf 200—210°, Zuzügen von Bzl./PAe. u. Behandeln des Rückstandes mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 63%. Aus der Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. III. —  $\zeta$ -*Truxin-b-amidosäure*, F. 229—230° (Zers.; wss. Essigsäure), durch 5std. Stehen vorst. Verb. in 10%ig. alkoh. KOH, Verdünnen mit W. u. Ansäuern des Filtrats; 43%. —  $\zeta$ -*Truxin-b-aminosäure* (b-I), F. 171—173°, aus 16,7 g vorst. Verb. u. NaOCl wie oben; 12%. *Acetylderiv.*, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N, F. 124—125° (verd. A.). — 2-[ $\alpha$ -Oxybenzyl-3-phenylcyclopropan-carbonsäure-(1)-lacton (1-Carboxyl-2-benzoyl-3-phenylcyclopropan; II), F. 133°, a) durch Zuzügen von NaOBr bei -5° zu 7 g a-I unter Ae., Schütteln mit NaHSO<sub>3</sub>, dann mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Einengen der äther. Lsg. u. Fällen mit PAe.; Nadeln; 3,5 g; b) durch Zuzügen von NaNO<sub>2</sub> zu einer Lsg. aus 1,5 g a-I in verd. HCl bei 40° u. Stehen; 0,5 g. — 2-[ $\alpha$ -Oxybenzyl]-3-phenylcyclopropan-carbonsäure-(1), F. 148—149° (Zers.), aus II u. 10%ig. alkoh. KOH (1 Min. Kochen). — *Bromsäure vom F. 137—139°*, aus 7 g b-I u. NaOBr wie oben; Nadeln aus wss. A.; 3,5 g. — *Verb. vom F. 188—189°* (Bzl./PAe.), aus b-I u. HNO<sub>2</sub> wie oben. (J. Amer. chem. Soc. 66. 760—64. Mai 1944. Chicago, Ill., Inst. of Technol., Dep. of Chem.) LEHWALD. 2050

M. J. Murray und E. H. Stevenson, *Die Entbromierung von Pentaerythrylbromid durch Zink. Isolierung von Spiropentan*. Bei der Red. von Pentaerythrylbromid (I) mit Zn in wss. CH<sub>3</sub>OH u. Unters. des RAMAN-Spektr. des Rk.-Prod. wurden neben den Linien des *Methylencyclobutans* u. 2-*Methylbuten*-(1) die einer weiteren Verb. (II) entdeckt, die bei der Red. von I mit Zn in Acetamid in Ggw. von NaJ u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bis zu 40% Ausbeute erhalten wird. II läßt sich aus der Rk.-Lsg. durch Extraktion mit gesätt. wss. AgNO<sub>3</sub>, AgClO<sub>4</sub> u. dann mit Br<sub>2</sub> abtrennen, reagiert bei 25° im Dunkeln nicht mit Br<sub>2</sub>, ist bei Raumtemp. nicht über Ni hydrierbar, wird bei 300° über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht isomerisiert u. reagiert nicht mit alkal. KMnO<sub>4</sub>. Auf Grund dieser Befunde u. des RAMAN-Spektr. wird II als *Spiropentan* angesehen (Spektr. vgl. Orig.). — II, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>, Kp. 38,3—38,5°, durch langsames Zuzügen von 90 g I zu 190 g Acetamid, 10 g NaJ, 30 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 90 g Zn, Dest., Ausschütteln der Fraktion mit den RAMAN-Linien bei 1033 u. 957 cm<sup>-1</sup> mit gesätt. AgNO<sub>3</sub>, dann AgClO<sub>4</sub>, Zuzügen von Br<sub>2</sub> zur abgetrennten KW-stoff-Schicht bis zur schwachen Färbung u. Dest.; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,755; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4117; 1 g Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 66. 812—16. Mai 1944. Chicago, Ill., Inst. of Technol., Dep. of Chem.) LEHWALD. 2210

Milton Orchin und Julian Feldman, *Die Isomerisierung von Bicyclohexyl*. Das von LEVINA u. Mitarbeitern (C. 1937. II. 1997.) bei der Behandlung von Bicyclohexyl erhaltene Prod. vom Kp. 217—219° ist nicht trans-trans-Bicyclohexyl, sondern ein Gemisch, aus dem nunmehr 2,2'-*Dimethylbicyclopentyl* (I) u. 1-*Cyclohexyl-2-methylcyclopentan* (II) isoliert werden konnten. — I, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>, F. 45,5—45,7° (korr.), Kp. 216,9° (korr.), durch 50std. Behandeln von 3887 g Bicyclohexyl mit 1100 g AlCl<sub>3</sub> unter Rühren nach LEVINA (l. c.), fraktionierte Dest. des Rohprod. (3860 g) u. Köhlen der Fraktion vom Kp. 215,5—215,7°; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8492; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4500, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4463; 885 g (Rohausbeute). Daneben aus der Fraktion vom Kp. 222 bis 225° 8% II, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>, Kp. 224,4° (korr.); D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8683; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4705. IR-Spektren von I u. II vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2737—38. Dez. 1946. Pittsburgh, Pa., US Bureau of Mines, Central Exp. Station, Res. and Dev. Div.) LEHWALD. 2210

Felix Bergmann, Jael Weizman und David Schapiro, *Substituierte Stilbene und 1.4-Diphenylbutadiene*. 2. Mitt. *Synthese und Eigenschaften von Monohalogenderivaten*. (1. vgl. C. 1942. II. 1231.) Vff. stellen Monochlor- u. Monobromstilbene sowie Monochlor-1.4-diphenylbutadien u. einige Derivv. mittels der MEERWEINSCHEN Rk. her; bei der katalyt. Hydrierung geben die Chlorderivv. gesätt. Chlorverb., während die Bromderivv. zu 50% ihr Br abspalten. In allen hergestellten Verb.-Reihen treten regelmäßige Änderungen der FF. auf, die von Vff. den durch Substituenteneinfl. hervorgerufenen Resonanzstörungen zugeschrieben werden.

Versuche: *o*-Chlorstilben (I), F. 39—40°, Kp.<sub>30</sub> 208—210°, Kp.<sub>0,03</sub> 145°, wird a) nach MEERWEIN aus diazotiertem *o*-Chloranilin u. Zimtsäure sowie anschließendem Behandeln mit CuCl<sub>2</sub> bei 23—24° innerhalb 3 Std. hergestellt, nach einer Wasserdampfdest. wird in Bzl. aufgenommen, mit W. u. NH<sub>4</sub>OH gewaschen u.



dest., zur Reinigung wird in *Dibromid*, F. 181—182° (PAe.), übergeführt u. dieses mittels 4 mol. aceton. KJ-Lsg. in I umgewandelt; (Ausbeute) 9%; b) nach GRIGNARD aus Benzyl-MgCl u. o-Chlorbenzaldehyd, wobei zunächst *Benzyl-o-chlorphenylcarbinol* (II), C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>OCl, F. 75° (Methanol), entsteht; 30%; II bildet sich auch aus o-Chlorjodbenzol u. Phenylacetaldehyd; 70%; II spaltet durch K-Hydrogensulfat bei 180° kein W. ab; die Überführung in I gelingt erst nach Acetylierung u. lstd. Erhitzen auf 300°; 80%; Red. mit Pd-Ba-Sulfat in A. gibt ein Öl, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>Cl, Kp.<sub>3,5</sub> 138—139°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5850. — *m-Chlorstilben*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>Cl, Kp. 73—74° (A.) nach a) hergestellt; 16%; *Dibromid*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>Cl, F. 166° (PAe.); Red. mit RANEY-Ni ergibt die gesätt. Verb. C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>Cl, Kp.<sub>3</sub> 148°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5790. — *p-Chlorstilben*, F. 129° (Isopropanol); 40%; *Dibromid*, F. 189—190° (PAe.), Red. mittels RANEY-Ni ergibt wieder das entsprechende gesätt. Prod., C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>Cl, F. 49°. — *o-Bromstilben*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>Br, große Platten, F. 34°; *Dibromid*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>, F. 181° (PAe.); *o-Bromdibenzyl* (III), C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>Br, entsteht daraus zusammen mit Dibenzyl durch Red. mittels RANEY-Ni. III, das nach SANDMEYER aus o-Aminodibenzyl hergestellt werden sollte, ergab ebenfalls nur ein Gemisch des Bromderiv. mit Dibenzyl. — *m-Bromstilben*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>Br, Plättchen, F. 89—90° (PAe.); 17%; *Dibromid*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>, Lanzen, F. 166° (PAe.); Red. mittels RANEY-Ni ergibt ein 1:1-Gemisch aus Dibenzyl u. *o-Bromdibenzyl-p-bromstilben*, F. 139° (Isopropanol); 83%; *Dibromid*, Prismen, F. 201—202° (Xylol-PAe.); RANEY-Red. ergibt wieder ein 1:1-Gemisch, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>Br + C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>. — *o-Chlordiphenylbutadien*, 1-[*o*-Chlorphenyl]-4-phenylbutadien-(1.3), C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>Cl, F. 110° (A.), wie unter a) aus diazotiertem o-Chloranilin u. Cinnamalessigsäure; 10%; *Tetrabromid*, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>4</sub>Cl, Plättchen, F. 220° (Butylacetat); *Maleinsäureanhydridadditionsverb.*, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>ClO<sub>3</sub>, F. 178—179° (Butanol-Eisessig); Pd-Ba-Sulfathydrierung ergibt das entsprechende gesätt. Prod., C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>Cl, grünliches Öl, Kp.<sub>0,05</sub> 180°. 1-[*m*-Chlorphenyl]-4-phenylbutadien-(1.3), C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>Cl, F. 114° (A.); 29%; *Tetrabromid*, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>4</sub>Cl, Plättchen, F. 202° (PAe.); *Maleinsäureanhydridadditionsverb.*, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>ClO<sub>3</sub>, F. 188° (PAe.); katalyt. Red. ergibt ein farbloses Öl, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>Cl, Kp.<sub>0,06</sub> 190°. — 1-[*p*-Chlorphenyl]-4-phenylbutadien-(1.3), C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>Cl, flache Plättchen, F. 161° (PAe.); 33%; *Tetrabromid*, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>4</sub>Cl, Plättchen, F. 224° (PAe.-Xylol); *Maleinsäureanhydridadditionsverb.*, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>ClO<sub>3</sub>, F. 212° (Eisessig); Red.-Prod. (RANEY-Ni), C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>Cl, Kp.<sub>0,6</sub> 175—180°; F. 35°. (J. org. Chemistry 9. 408—14. Sept. 1944. Rehovot, Palestina, Daniel Sieff Res. Inst.)

HANS ZIMMER. 2210

Felix Bergmann und Jael Weizman, *Substituierte Stilbene und 1.4-Diphenylbutadiene*. 3. Mitt. *Meerwein-Reaktion mit p-Aminodiphenyl, eine neue Synthese des linearen Quaterphenyls*. (2. vgl. vorst. Ref.) Vff. zeigen, daß mit paraphenylsubstituiertem diazotiertem Aminophenyl die MEERWEINSKE Rk. zur Bldg. von Stilbenderiv. leichter als mit unsubstituiertem Anilin möglich ist; bei der Kondensation entsteht neben *p*-Phenylstilben noch 1-Phenyl-4-[*p*-phenylphenyl]-butadien-(1.3); dieses gibt mit Maleinsäureanhydrid ein Additionsprod., welches in befriedigender Ausbeute dehydriert u. zu *Quaterphenyl* decarboxyliert werden kann.

Versuche: *Stilben*, F. 123°, entsteht in 1,2%ig. Ausbeute aus Zimtsäure u. diazotiertem Anilin; 1.4-Diphenylbutadien, F. 151—152° (Eisessig), bildet sich bei Verwendung von Cinnamalessigsäure nur in Spuren. — *p-Phenylstilben*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>, F. 209° (PAe.) (Literatur F. 221°), entsteht nach MEERWEIN, wie im vorst. Ref. beschrieben, aus *p*-Aminodiphenylhydrochlorid, gelbliche Plättchen, F. 285° u. Zimtsäure, Ausbeute 12%; *Dibromid*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>, lange Stäbchen, F. 229° (PAe.); mittels Pd-Ba-Sulfat entsteht das entsprechende *Dibenzylderiv.*, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>, Plättchen, F. 109° (A.). — 1-Phenyl-4-[*p*-phenylphenyl]-butadien-(1.3) (I), C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>, gelbe Plättchen, F. 214—215° (Xylol), 20%; mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Violettfärbung. *Tetrabromid*, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>4</sub>, F. 238° (PAe.-Xylol), durch 4maliges Umkrystallisieren nicht von kernhalogenierten Prodd. restlos zu trennen; 1-Phenyl-4-[*p*-phenylphenyl]-butan, F. 77° (A.), wird durch katalyt. Red. erhalten; 1-Maleinsäureanhydridadditionsprod. (II), C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, F. 250° (Xylol), durch lstd. Erhitzen von I mit Maleinsäure auf 150° erhalten; II-Dicarbonsäure (III), C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, farblose Lanzen, F. unscharf ab 190° (A.); 3-Phenyl-6-[*p*-phenylphenyl]-phthalsäureanhydrid (IV), C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, gelbe Kristalle, F. 218° (Xylol), entsteht durch Dehydrierung von III mittels ca. 15minütigem Erhitzen mit S; Dehydrierungen mittels Nitrobenzol u. K-Ferrieyanid blieben erfolglos. *Quaterphenyl*, C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>, Plättchen, F. 312° (Xylol), entsteht, indem man IV durch Erhitzen mit Chinolin u. bas. Cu-Carbonat auf 140° innerhalb 1½ Std. decarboxyliert; es wird isoliert, indem man von Chinolin durch Wasser-Dampfdest. befreit u. mit Xylol extrahiert. (J. org. Chemistry 9. 415—18. Sept. 1944.)

HANS ZIMMER. 2210

C. F. H. Allen und F. P. Pingert, *Die Chemie des o-Terphenyls (o-Diphenylglybenzols)*. 1. Mitt. *Allgemeine Reaktionsfähigkeit, Grundstruktur und Umlagerung des Kohlenwasserstoffes*. (2. vgl. C. 1945. I. 1480.) *o-Terphenyl* (I) entsteht durch Decarboxylierung des Maleinsäureanhydridadduktes von 3.4-Diphenylcyclopentadienon in Ggw. von Ba(OH)<sub>2</sub>, sowie aus der Rk. von Phenyl-Mg-Halogeniden mit Cyclohexanon, Dehydratisierung u. Dehydrierung mit Chloranil. I neigt zu Umlagerungen; bei Halogenierung, Nitrierung usw. findet der Angriff zunächst in 4.4''-Stellung statt (die Bezifferung des Phenyenteiles ist ungestrichelt), bei Substitutionsrkk. substituiert Br in 4.4''-Position gleichzeitig, bei Substitution mit HNO<sub>3</sub> kann zunächst ein 4'-Mononitroderiv. gefaßt werden. Bei erschöpfender Bromierung von I entsteht 4.5.4.4''-Tetrabrom-*o-terphenyl*. In den Phenylenring kann Br nur nacheinander eingeführt werden. O<sub>3</sub>-Abbau liefert als Spaltprod. Benzil, Phenylglyoxal u. Glyoxal u. eine Vielzahl komplexer aldehyd. arom. u. aliph. Ketone. Bei Einw. von AlCl<sub>3</sub> in Bzl. bildet sich aus I zunächst *m-Terphenyl* (II) u. dann *p-Terphenyl* (III), bei Einw. von mol. Mengen AlCl<sub>3</sub> entstehen ferner Kondensationsprodd., deren Anteil durch höhere Temp. u. durch größere Mengen AlCl<sub>3</sub> erhöht werden kann; unter vergleichbaren Bedingungen entstehen in Ggw. von Spuren von AlCl<sub>3</sub> nach 15std. Rk. 94% II, nach 70std. Rk. ein Gemisch aus II u. III u. nach 11tätiger Rk. 100% III. Analog kann II in III umgelagert werden. Durch die Benzoyl-Al-Chloriddoppelverb. wird I nicht angegriffen. Als Nebenkr. tritt bei der Einw. von Br<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> usw. u. a. 9.10-Benzophenanthren u. Triphenylen (IV) auf. Bei Kochen von 4'-Benzoyl-*o-terphenyl* in Bzl. mit NaNH<sub>2</sub> entstehen ebenfalls IV, in der AlCl<sub>3</sub>-NaCl-Schmelze von I bei 130° III u. bei 200° fast nur Kondensationsprodd. wie z. B. IV.

Versuche: Bei der WURTZ-FITTICH-Rk. nach BACHMANN u. CLARKE (J. Amer. chem. Soc. 49. [1927.] 2089.) entstanden aus 2,5 kg Chlorbenzol + 230 g Na an hochsd. Fraktionen 6 g bis Kp.<sub>13</sub> 120°, 160 g Kp.<sub>13</sub> 120—130°, 12 g Kp.<sub>13</sub> 130—150°, 10 g Kp.<sub>13</sub> 150—180°, 93 g Kp.<sub>13</sub> 180—195°, 15 g Kp.<sub>13</sub> 195—220°, 30 g Kp.<sub>13</sub> 220 bis 240° u. 178 g Rückstand. Aus den Fraktionen über Kp.<sub>13</sub> 180—185° wurden III, IV u. *Dibiphenyl* isoliert. Aus den Fraktionen Kp.<sub>13</sub> > 200° entstand durch Redest. III, F. 58°, Kp.<sub>2</sub> 138°. *o-Terphenyl* (I), F. 58—59°, a) aus 17 g des Roh-I durch Rekrystallisation aus PAe. bei —35°, 12 g; b) aus 7.8-Diphenylbicyclo-[2.2.2]octan-(7)-tetracarbonsäure-(2.3.5.6)-dianhydrid + Ba(OH)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O durch Pyrolyse, Aufnahmen des Öles in sd. absol. A. u. Abkühlen; 18—50%; c) aus Cinnamalmalonsäure durch Pyrolyse; aus der Fraktion Kp.<sub>8</sub> 159—166° (7,5 g); 1,2 g; d) aus 1-[Xenyl-(2)]-cyclohexen-(1) in Xylol + Chloranil; 48%. — Benzil, aus 5 g I in Acetanhydrid durch 18std. Ozonisierung bei 0°, Zers. mit W. + Zn-Staub (aus den H<sub>2</sub>O-unlös. Teilen entsteht mit Phenylhydrazinacetat ein Gemisch von Osazonen u. Hydrazonen vom F. ca. 110°; 1,6 g); 84%. Daneben Phenylglyoxal (Osazon, F. 129°. Phenylmonohydrazon, F. 129° u. Glyoxal (Osazon, F. 180°). — *m-Terphenyl* (II), F. 86—87°, aus I in absol. Bzl. + wenig AlCl<sub>3</sub> durch 48std. Kochen; 94%. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1365—71. Juni 1942. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labors.)

LEHWALD. 2210

Reynold C. Fuson, D. J. Byers und A. I. Rachlin, *Endiolo*. 11. Mitt. *Vinyloge von Äthylen- und Acetylen glykolen*. (10. vgl. C. 1946. II. 1052.) *Tetramesitylhexadien-(1.5)-diol-(1.6)* (II) wird durch bimol. Red. von  $\alpha$ -Mesitylvinylmesitylketon (I) mit Mg-MgJ<sub>2</sub> dargestellt. Durch Oxydation von II mit O<sub>2</sub> wird I zurückgehalten, während mit KMnO<sub>4</sub> oder Pb-Tetracetat 1.2.5.6-Tetramesitylhexadien-(2.4)-dion-(1.6) (IV) entsteht, das katalyt. oder mit Zn in Eisessig zu 1.2.5.6-Tetramesitylhexatrien-(1.3.5)-diol-(1.6) (V) red. werden kann. Die neuen Diöle können mit alkoh. HCl ketonisiert werden. Durch Rk. mit GRIGNARDreagens werden die Diketone in die Diöle zurückverwandelt.

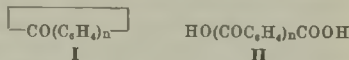
Versuche: 1.2.5.6-Tetramesitylhexadien-(1.5)-diol-(1.6) (II), C<sub>42</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>, F. 207 bis 208°, durch 3std. Sieden von  $\alpha$ -Mesitylvinylmesitylketon (I) in absol. Bzl.-Ae. mit Mg-MgJ<sub>2</sub>, Zers. mit HCl + Eis u. Extraktion mit Ae., aus Bzl.; 94%. Oder durch 12std. Sieden von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr u. III in Ae.-Bzl., Zers. mit NH<sub>4</sub>Cl-Eis, Extraktion mit Bzl. u. Kristallisation des Rückstandes aus Benzol. Diacetat, C<sub>46</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub>, F. 217,5—218,5°, durch 2std. Sieden von II mit Acetanhydrid u. Gießen in W., aus Benzol. — 1.2.5.6-Tetramesitylhexadien-(1.6) (III), C<sub>42</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>, F. 259—261°, durch 12std. Sieden von II mit absol. A., der mit HCl gesätt. ist, aus Benzol. — Mesityl, F. 70°, u. 1.2-Dimesitylathan, F. 136—137°, durch 22std. Oxydation von II in Aceton mit O<sub>2</sub>. — 1.2.5.6-Tetramesitylhexadien-(2.4)-dion-(1.6) (IV), C<sub>42</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>, F. 282—284°, durch Oxydation von II mit KMnO<sub>4</sub> in Aceton oder durch 14std.



Sieden von II mit Pb-Tetracetat in Bzl., aus Benzol. Daneben I aus der Mutterlauge. — 1.2.5.6-Tetramesitylhexatrien-(1.3.5)-diol-(1.6) (V), C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>, F. 252—253°, durch katalyt. Red. von IV in Bzl. bei Ggw. von PtO<sub>2</sub> oder Red. mit Zn in Eisessig, aus Alkohol Diacetat, C<sub>36</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub>, F. 273—274°, durch 1,5std. Sieden von V mit Acetanhydrid oder durch katalyt. Red. von IV in Acetanhydrid bei Ggw. von PtO<sub>2</sub> u. ZnCl<sub>2</sub>-HCl, weiße Nadeln aus Eisessig. Durch Oxydation von V mit 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Bzl.-W. wird IV zurückerhalten. — 1.2.5.6-Tetramesitylhexen-(3)-dion-(1.6) (VI), C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>, F. 201°, durch 12std. Sieden einer Lsg. von V in mit HCl gesätt. absol. A., aus Methanol. Durch Enolisierung von VI mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Ae.-Bzl., Zers. mit NH<sub>4</sub>Cl-Eis u. Extraktion mit Ae. wird V zurückerhalten. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2891—93. Dez. 1942. Urbana, Ill., Univ.)

BACH. 2270

C. F. Koelsch und C. E. Bryan, Versuche zur Darstellung von Cyclopolybenzoylenverbindungen. Unter der Annahme, daß der Valenzwinkel eines Carbonyl-C-Atoms durch zwei p-substituierte Phenylengruppen nicht verändert wird, sollte die Darst. von Cyclopolybenzoylen-Verbb. (I) mit n = 5 oder 6 aus den entsprechenden Dicarbonsäuren (II) möglich sein. Wenn aber der Valenzwinkel des Carbonyl-C-Atoms wie im Benzophenon verändert wird, so müßte sich I mit n = 8 bilden können. Die Darst. von I-Verbb. gelang nicht, da die CO-Gruppe wahrscheinlich in Resonanz mit den Bzl.-Ringen steht, so daß eine lineare Struktur mit coplanarer Anordnung der Bzl.-Ringe resultiert.

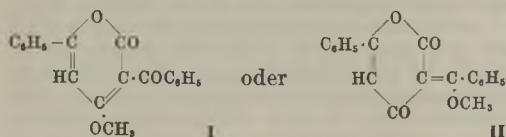


Versuche: p-Methyl-p'-[p-methylbenzoyl]-benzophenon (III), C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, F. 188. bis 189°, aus Terephthalylchlorid u. Toluol in Ggw. von AlCl<sub>3</sub>; 73% (Ausbeute). — p-Brommethyl-p'-[p-brommethylbenzoyl]-benzophenon (IV), C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, F. 204 bis 206°, durch 4std. Kochen von III u. Br<sub>2</sub> in Essigsäurelsg.; farblose Tafeln; 17%. — p-Acetoxyethyl-p'-[p-acetoxyethylbenzoyl]-benzophenon (V), C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, F. 171 bis 172°, durch 2std. Kochen von IV u. K-Acetat in Essigsäure; farblose Tafeln; 96%. — p-Oxymethyl-p'-[p-oxymethylbenzoyl]-benzophenon (VI), C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, F. 230 bis 231°, durch 20 Min. Kochen von V in 10%ig. methanol. NaOH; farblose Tafeln aus Essigester; 85%. — p-Carboxy-p'-[p-carboxybenzoyl]-benzophenon (VII), C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, F. 395—398° (bei 390° Sintern), durch 8std. Kochen von VI u. Chromsäureanhydrid in Essigsäure; 97%; oder direkt aus III durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid; 94% (Rohprod.); umkrist. aus Pyridin als dessen Salz, das bis 130° das gesamte Pyridin abgibt. — p-Chlorformyl-p'-[p-chlorformylbenzoyl]-benzophenon (VIII), C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 210—213°, durch 4std. Kochen einer Suspension von VII mit Thionylchlorid; farblose Nadeln aus Toluol; 63%. — p-Carboäthoxy-p'-[p-carboäthoxybenzoyl]-benzophenon (IX), C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, F. 196—197°, durch 2std. Kochen von VIII mit A.; 100%; oder durch 3tägiges Kochen mit 7%ig. alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 61%; farblose Tafeln aus Essigester. — p,p'-Bis-[p-methylbenzoyl]-benzophenon (X), C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, F. 248—250°, aus p,p'-Bis-[carboxy]-benzophenon u. Thionylchlorid u. Umsetzung des so erhaltenen Dichlorids mit Toluol in Ggw. von AlCl<sub>3</sub>; farblose Blättchen aus Essigsäure; 76%. — p,p'-Bis-[p-carboxybenzoyl]-benzophenon (XI), C<sub>29</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>, F. 396—398° (Zers.), durch Oxydation von X mit einem Gemisch von Chromsäureanhydrid, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Essigsäure; farblose Blättchen nach Umkristallisieren aus Pyridin u. Waschen mit Essigsäure u. W.; 77%. — p,p'-Bis-[benzoyl]-benzophenon, C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, F. 224—225°, durch Decarboxylierung von XI in Ggw. von Cu-Katalysatoren oder durch FRIEDEL-CRAFTS-Rk. aus dem Dichlorid von p,p'-Bis-[carboxy]-benzophenon, Bzl. u. AlCl<sub>3</sub>; 74%. — p,p'-Bis-[p-chlorformylbenzoyl]-benzophenon, C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 418—422° (Zers.), nicht völlig rein, durch 36std. Kochen von XI mit Thionylchlorid; aus heißem Xylol als gelatinöse Abscheidung, die zu fast farblosem Pulver getrocknet wird. — p-[p-Methylbenzoyl]-p'-[p-(p-methylbenzoyl)-benzoyl]-benzophenon (XII), C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, F. 303—304°, durch 2std. Erhitzen von VIII mit Toluol in Ggw. von AlCl<sub>3</sub>; nach mehrfacher Umkristallisieren aus Pyridin farblosem Blättchen; 40%. — p-[p-Carboxybenzoyl]-p'-[p-(p-carboxybenzoyl)-benzoyl]-benzophenon (XIII), C<sub>36</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>, F. 405—410° (Zers., Sintern bei 400°), durch 5std. Kochen von XII mit einem Gemisch von Chromsäureanhydrid, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Essigsäure; unlösl. in wss. u. alkoh. Alkali u. allen organ. Lösungsmm. außer heißem Chinolin; farbloses Pulver; 96%. — p-Benzoyl-p'-[p-(p-benzoyl)-benzoyl]-benzophenon, C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, F. 285 bis 286°, durch katalyt. Decarboxylierung von XIII bei vermindertem Druck oder durch FRIEDEL-CRAFTS-Rk. von VIII mit Bzl.; farblose Blättchen aus Pyridin; 79%. — Beim Erhitzen von XIII mit CaO auf 390—400° konnte aus dem Rk.-Gemisch kein Cyclopentabenzoylen isoliert werden. Ebenso mißlang die Darst. von Desoxycyclopentabenzoylen aus VIII, Diphenylmethan u. AlCl<sub>3</sub>, sowie die von

Cyclohexabenzoylen durch Pyrolyse des Ca-Salzes von VII. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2041—43. 15/11. 1945. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.)

FAUST. 2370

K. Balenović und R. Munk, Beitrag zur Kenntnis der Polyoxoverbindungen. 3. Mitt. *symm.-Dibenzoylacetone* (1.3.5-Trioxo-1.5-diphenylpentan). Durch Hydro-



lyse von 2.6-Diphenylpyron wurde *symm.-Dibenzoylacetone* erhalten, dessen Methyläther durch vorsichtige Hydrolyse von Dehydrobenzoylessigsäuremethylester erhalten wurde. Letztere Verb. hat die Konst. I oder II. Da man mit

alkoh. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. keine Färbung erhält, hat das *Methoxyderiv.* des *symm.-Dibenzoylacetone* die Konst. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH = C(OCH<sub>3</sub>) · CH<sub>2</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Versuche: *symm.-Dibenzoylacetone*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, F. 107—108°, Kp.<sub>vak</sub> 140°; 5 g 2.6-Diphenylpyron wurden 20—25 Min. auf dem Wasserbad in Methanol mit 45 %ig. KOH erhitzt, Ausbeute 3,1 g, gelbe Plättchen aus Methanol. Mit FeCl<sub>3</sub>-Lsg. smaragdgrüne Färbung; im UV-Licht gelbgrüne Fluoreszenz. Mit der 10fachen Menge konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0° (nach einer Std. auf Eis gießen) wird die Ausgangssubstanz quantitativ zurückerhalten. — *Dehydrobenzoylessigsäuremethyläther*, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, F. 184°, Kp.<sub>vak</sub> 190° (sublimiert). Dehydrobenzoylessigsäure u. Diazomethan in Ae. (in kleinen Portionen zugeben) wurden 24 Std. auf 0° gehalten. Oder: dehydrobenzoylessigsaures Ag wird mit Methyljodid gekocht. Hellgelbe Plättchen aus Methanol, keine Färbung mit alkoh. FeCl<sub>3</sub>-Lösung. — *Methoxyderiv.* von *symm.-Dibenzoylacetone*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, F. 105°; zu 15,3 g vorst. Verb. in 400 cm<sup>3</sup> Methanol wurden in 3—4 Min. 50 cm<sup>3</sup> 1 n KOH gegeben, 3—4 Min. gekocht u. in Eiswasser gegossen. Ausbeute 3 g dicke Nadeln aus Äther. Mit konz. HCl wird *symm.-Dibenzoylacetone* erhalten. Nebenprod. sind *Benzoessäuremethylester* u. *2.6-Diphenylpyroncarbonsäure*-(3.) (Arch. Kemiju [Arch. Chim.] 18. 41—44. 1946. Zagreb, Kroatien, Univ., philosoph. Fak., chem. Lab.) MAHLER. 2370

H. Marjorie Crawford, Mary Elizabeth Saeger und Florence E. Warneke, Die Reaktion von *n*-Butylmagnesiumbromid mit einigen aromatischen Ketonen. Es wird die Rk. von *n*-Butyl-MgBr mit Acetophenon, Benzophenon, Benzil u. Desoxybenzoin untersucht. Dabei entsteht mit Acetophenon *2-Phenylhexanol*-(2), das mit LUCAS-Reagens dehydratisiert wird. Benzophenon wird zu Benzhydrol u. Dibenzhydrol-äther reduziert. Die Rk. mit Benzil liefert Benzoin u. *1.2-Diphenylhexanol*-(2)-*on*-(1), das ebenfalls dehydratisiert wird u. in geringen Ausbeuten ein Diadditionsprod., mit Desoxybenzoin Stilben, *Desoxybenzoinpinakon* u. wahrscheinlich *Desoxybenzoinpinakolin*.

Versuche: *2-Phenylhexanol*-(2) (I), C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>9</sub> 123—124°, durch Rk. von *n*-Butyl-MgBr (II) mit Acetophenon, D.<sub>25</sub> 0,954; 72—80% (Ausbeute). — *2-Phenylhexen*-(2), C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>, Kp. 223—226°, durch 30 Min. Sieden von I mit LUCAS-Reagens, Abtrennen, Waschen mit W. u. Destillieren. *1.2-Diphenylhexanol*-(2)-*on*-(1) (III), C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, F. 124°, durch Rk. von Benzil mit II aus Bzl.-PAe. oder 50%ig. A. weiße Nadeln; 0,5—5,6%. — *1.2-Diphenylhexen*-(2)-*on*-(1), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O, Kp. 288—290°, durch 6std. Kochen von 2 g III mit 30 ml LUCAS-Reagens. — *5.6-Diphenyldecandiol* (IV), C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, F. 184°, in 2 von 10 Rkk. von II mit Benzil wurden insgesamt 0,5 g erhalten. Dagegen war die Rk. von II mit III zu IV erfolglos. — *Desoxybenzoinpinakon* (V), F. 175°, durch Rk. von Desoxybenzoin mit II. — *Desoxybenzoinpinakolin*, C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O (im Orig. irrtümlich C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O, obwohl das richtige Mol.-Gew. (377) berechnet ist; der Referent), F. 133°, durch Rk. von Desoxybenzoin mit II aus der Fraktion Kp.<sub>53</sub> 242—252°. Dagegen gelang die Herst. aus V nicht. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2862—64. Dez. 1942. Poughkeepsie, N. Y., Sanders Labor. of Chem.)

BACH. 2380

Cora May Segura Savoy und John Leo Abernethy, Die Halogenierung gewisser Ester in der Biphenylreihe. 1. Mitt. Die Chlorierung von *4-Phenylphenylacetat*. Die Chlorierung von *4-Phenylphenylacetat*, das aus *4-Phenylphenol* erhalten wurde, in Ggw. von Jod führt überraschenderweise u. im Gegensatz zur Bromierung, die ein *o*-Bromderiv. liefert, zum *4*-[*4*-Chlorphenyl]-phenylacetat (I), dessen Hydrolyse das *4*-[*4*-Chlorphenyl]-phenol (II) liefert. II ist ident. mit einem aus Benzidin durch Überführung nach SANDMEYER in *4*-[*4*-Chlorphenyl]-anilin u. dessen Diazotierung u. Verkochung erhältlichen Produkt. Acetyliert man dieses Prod., so entsteht eine Verb., die mit I identisch ist. Aus der Schmelzpunktdepression geht eindeutig hervor,



daß II nicht mit dem von COLBERT u. Mitarbeitern (vgl. J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 202.) dargestellten 4-[4-Chlorphenyl]-2,6-dichlorphenol (III) identisch ist. Die Acetylierung von III führt zum 4-[4-Chlorphenyl]-2,6-dichlorphenylacetat, die von 2-Chlor-4-phenylphenol zum 2-Chlor-4-phenylphenylacetat u. die von 2,6-Dichlor-4-phenylphenol zum 2,6-Dichlor-4-phenylphenylacetat.

Versuche: 4-[4-Chlorphenyl]-phenylacetat (I), C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl, F. 113°, aus 4-Phenylphenol u. Cl<sub>2</sub> in Ggw. von J<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub>, 2 Std., Platten aus Methanol oder Alkohol. 47% (Ausbeute). Ließ sich nicht chlorieren. Hydrolyse durch 5 Min. Kochen in wss.-alkohol. KOH ergab 4-[4-Chlorphenyl]-phenol (II), C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>OCl, F. 145—146°, bei dessen Acetylierung man wieder I erhielt. — II, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>OCl, F. 146°, durch Diazotierung von Benzidin in verd. HCl mit NaNO<sub>2</sub> in der Kälte, Zugabe von 10%ig. Kupferchloridlg., 2 std. Erwärmen auf 60°, wobei 4-[4-Chlorphenyl]-anilin entsteht. Dieses wird in verd. HCl in der Kälte diazotiert u. die Lsg. 1 Std. auf 60° erhitzt. Kristallisiert aus Chlf. u. PAe.; ident. mit dem durch Hydrolyse von I erhältlichen Produkt; 4%. Acetylierung gibt mit I ident. Acetat. — 2-Chlor-4-phenylphenylacetat, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>OCl, F. 68°, aus 2-Chlor-4-phenylphenol durch 10 Min. Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in Ggw. von trockenem Na-Acetat, Nadeln aus Alkohol; 92%. — 2,6-Dichlor-4-phenylphenylacetat, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 64°, aus 2,6-Dichlor-4-phenylphenylacetat analog vorst. Verbindung. Rhomb. Kristalle aus Alkohol; 73%. — 4-[4-Chlorphenyl]-2,6-dichlorphenol (III), F. 144°, aus dem nach COLBERT u. Mitarbeiter (l. c.) dargestellten Rohprod. durch mehrfaches Umkristallisieren aus CCl<sub>4</sub>. Misch-F. mit II 120°; 9%. Gibt bei der Acetylierung 4-[4-Chlorphenyl]-2,6-dichlorphenylacetat, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 79,5°, Nadeln aus Alkohol; 75%. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2219—21. Sept. 1942. Austin, Univ. of Texas, Dep. of Chemistry.)  
WALTER SIMON. 2380

Cora May Segura Savoy und John Leo Abernethy, *Die Halogenierung gewisser Ester in der Biphenylreihe*. 2. Mitt. Chlorierung von 4-Phenylphenylbenzoat und 4-Phenylphenylbenzolsulfonat. (1. vgl. vorst. Ref.) 4-Phenylphenylbenzoat ergibt bei Chlorierung in Ggw. von Jod als Katalysator in CCl<sub>4</sub> 4-[4-Chlorphenyl]-phenylbenzoat, nachgewiesen durch Hydrolyse zu 4-Chlorphenylphenol u. Benzoesäure. Unter analogen Bedingungen entsteht aus 4-Phenylphenylbenzolsulfonat 4-[4-Chlorphenyl]-phenylbenzolsulfonat. Ferner wurden die Benzolsulfonate von 2-Chlor-4-phenyl-, 2,6-Dichlor-4-phenyl- u. 2,6-Dichlor-4-[4-chlorphenyl]-phenol durch Rk. von Benzolsulfonylchlorid mit den entsprechenden Phenolen dargestellt. Die Ausbeute an halogenierten 4-Phenylphenolen waren allg. niedriger als bei Chlorierung der leichter hydrolysierbaren 4-Phenylphenylacetate.

Versuche: 4-[4-Chlorphenyl]-phenylbenzoat, C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl, F. 182°, a) durch Zutropfen von Cl<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> zu 4-Phenylphenylbenzoat + Jod in CCl<sub>4</sub>, Stehen u. Filtrieren; 55% (Ausbeute); b) durch Benzoylierung von 4-[4-Chlorphenyl]-phenol (I); liefert bei 3 std. Stehen mit 50% alkoh. 10%ig. HCl, Abdampfen des A., Ausäthern, Sättigen mit CO<sub>2</sub> u. Ausäthern I (F. 145,5—146°; 67%) u. aus der wss. Lsg. nach Ansäuern Benzoesäure. — 4-[4-Chlorphenyl]-phenylbenzolsulfonat, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>ClS, F. 74—75°, aus 4-Phenylphenylbenzolsulfonat durch Chlorierung wie vorst.; 21%; ergibt bei Hydrolyse mit KOH 39% I. Durch 10 Min. Kochen von Benzolsulfonylchlorid mit NaOH u. den entsprechenden Phenolen u. Gießen in W. entstanden folgende Benzolsulfonate (aus A.): 2-Chlor-4-phenylphenyl- (F. 59—60°), 2,6-Dichlor-4-phenylphenyl- (F. 128—129°) u. 2,6-Dichlor-4-[4'-chlorphenyl]-phenyl- (F. 125—126°). (J. Amer. chem. Soc. 64. 2719—20. Nov. 1942. Austin, Tex., Univ., Dep. of Chem.)  
LEHWALD. 2380

Harold R. Schmidt, Cora May Savoy und John Leo Abernethy, *Untersuchungen in der Biphenylreihe*. 4. Mitt. Die Jodierung des Acetats, Benzoids und Benzolsulfonats des 4-Oxybiphenyls. (3. vgl. SAVOY u. ABERNETHY, C. 1946. I. 726, vgl. auch vorst. Ref.) Die Jodierung des Acetyl-, Benzoyl- oder Benzolsulfonylderiv. des 4-Oxybiphenyls (I) mit Jod in Eisessig oder CCl<sub>4</sub> in Ggw. von HNO<sub>3</sub> oder mit JCl u. anschließender Verseifung führte in allen Fällen zum 4'-Jod-4-oxybiphenyl. Benzoylderiv., C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>J, aus Eisessig Kristalle, F. 207°. — Benzolsulfonylderiv., C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>SJ, aus A. Nadeln, F. 92—93°. Die beste Ausbeute (72%) wurde aus der Benzoyl-Verb. von I in CCl<sub>4</sub> mit J in Ggw. von HNO<sub>3</sub> (8 Std. bei 100°) erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 66. 491—94. März 1944. Austin, Tex., Univ. u. South-Western Louisiana Inst.)  
OHLE. 2380

Harold R. Schmidt, Cora May Segura Savoy und John Leo Abernethy, *Die Chlorierung von 4-Phenylphenylacetat in Essigsäure*. Chlorierung von 4-Phenylphenylacetat in CCl<sub>4</sub> ergab 4-[4-Chlorphenyl]-phenylacetat (vgl. vorst. Ref.); Ver-

wendung von Eisessig als Lösungsm. ergab nunmehr das gleiche Prod., womit bewiesen wird, daß das Lösungsm. keinen dirigierenden Einfl. auf die Einführung des Cl-Atoms besitzt. (J. Amer. chem. Soc. 65. 296—97. Febr. 1943.)

LEHWALD. 2380

Leslie Helleman, Curt C. Porter, Harry J. Lowe und Henry Frank Koster, *Synthesen bestimmter Derivate von Phenylalanin und Auramin bei Untersuchungen über Antimalariawirksamkeit*. Im Zusammenhang mit Antimalariamitteln wurden folgende Verb. synthetisiert: *N*-[4-Diäthylamino-1-methylbutyl]-β-[*p*-dimethylaminophenyl]-alanin u. der entsprechende Äthylester, *N*-[4-Diäthylamino-1-methylbutyl]-β-phenylalanin u. die Dicitrate von *N*<sup>4</sup>[4.4'-Bis-(dimethylamino)-benzhydryliden]-*N*<sup>1</sup>.*N*<sup>1</sup>-diäthyl-1.4-pentandiamin (Novalauramin) (I), dem 4-Dimethylamino-4'-*di-n*-butylamino- u. dem 4.4'-Tetrabutylidiaminanalogen von I u. von *N*<sup>4</sup>[4-Dibutylamino-4'-methoxybenzhydryliden]-*N*<sup>1</sup>.*N*<sup>1</sup>-diäthyl-1.4-pentandiamin. Im Zusammenhang mit diesen Synthesen wurden ferner *p*-Dimethylaminophenylbrenztraubensäure, *p*-*N*.*N*-*Di-n*-Di-*n*-butylaminobenzaldehyd, *p*-Dibutylaminobenzonitril, *p*-Dibutylaminobenzoesäure, *p*-Brom-*N*.*N*-*di-n*-butylanilin, 4-Dimethylamino-4'-*di-n*-butylaminobenzophenon u. 4.4'-Tetrabutylidiaminobenzophenon dargestellt. Eine neue Auraminsynth. wird beschrieben: Kondensation von *p*-Dialkylaminophenyl-Li mit *p*-Dialkylaminobenzonitril u. anschließende Hydrolyse mit wss. NH<sub>4</sub>Cl.

Versuche: *p*-Dimethylaminophenylbrenztraubensäure, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, F. 141° (Zers.), durch alkal. Hydrolyse aus dem roten Azlacton, F. 220°, das aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd u. Hippursäure gebildet wird, bei welcher sich *α*-Benzoylamino-*p*-dimethylaminozimtsäure bildet, 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> std. Kochen mit KOH, Kühlen auf 15°, Behandlung mit konz. HCl unter 25°, nach Abfiltrieren der Benzoesäure mit konz. KOH auf pH 5 bringen, schwach gelber Nd., der beim Erhitzen auf 120° in rosa umschlägt, 60% (Ausbeute). Phenylhydrazon, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 174° (Zers.) (aus Aceton-W.), feine Nadeln. — *N*-[4-Diäthylamino-1-methylbutyl]-β-[*p*-dimethylaminophenyl]-alanin (II), C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 187—189° (Zers.), aus vorst. Verb. u. 4-Diäthylamino-1-methylbutylamin (III) in absol. A., Zugabe von Pt-Katalysator u. Schütteln mit H<sub>2</sub> (1 Std.); 60%. — *N*-[4-Diäthylamino-1-methylbutyl]-β-[*p*-dimethylaminophenyl]-alaninäthylester, C<sub>22</sub>H<sub>39</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Kp.<sub>3</sub> 206°, aus vorst. Verb. mit absol. A. bei 0° unter Einleiten von HCl bis zur Sättigung, nach zwei Tagen bei Raumtemp. schwach gelbes Öl; 83%. — *N*-[4-Diäthylamino-1-methylbutyl]-β-phenylalanin, C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 173° (Zers.), aus Phenylbrenztraubensäure u. III mit A. u. Pt-Katalysator wie II; 70%. — *N*<sup>4</sup>[4.4'-Bis-(dimethylamino)-benzhydryliden]-*N*<sup>1</sup>.*N*<sup>1</sup>-diäthyl-1.4-pentandiamin (I), aus der Auraminbase mit III durch 6<sup>1</sup>/<sub>2</sub> std. Erhitzen auf 115—120°; dickes Öl, unterliegt mit heißer HCl der Hydrolyse zu MICHLERS Keton (96,3%) u. III (75%). I ist in äthanol. Lsg. zu einer Leucoverb. reduzierbar mit Na-Amalgam. I-Dictrat, C<sub>38</sub>H<sub>56</sub>O<sub>14</sub>N<sub>4</sub>, hellgelb-orange, sehr hygroskop.; 94%. — *N*<sup>4</sup>[4-Dimethylamino-4'-*di-n*-butylaminobenzhydryliden]-*N*<sup>1</sup>.*N*<sup>1</sup>-diäthyl-1.4-pentandiamin (V), C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>, u. *N*<sup>4</sup>[(4.4'-Tetrabutylidiamino)-benzhydryliden]-*N*<sup>1</sup>.*N*<sup>1</sup>-diäthyl-1.4-pentandiamin (VI), wie I; V-Dictrat, C<sub>44</sub>H<sub>68</sub>O<sub>14</sub>N<sub>4</sub>; VI-Dictrat, C<sub>50</sub>H<sub>80</sub>O<sub>14</sub>N<sub>4</sub>. — *p*-Di-*n*-butylaminobenzaldehyd, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>ON, Kp.<sub>1,5</sub> 176—179°, aus 306 g Dibutylanilin u. 40%ig. HCHO mit konz. HCl durch 30—45 Min. Erhitzen auf 100°, Zugabe von *p*-Nitrosodimethylanilinhydrochlorid, Erhitzen auf dem Dampfbad, Gießen auf gestoßenes Eis, Zugabe von 50%ig. NaOH, Ae.-Extraktion, Behandlung mit W., Eisessig u. Formaldehyd, 2 Std. Rühren, 149 g. — *p*-*Di-n*-butylaminobenzaldehyd, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>, F. 68—72° (aus Ligroin), Kp. 60—90°, aus vorst. Verb., Hydroxylaminhydrochlorid u. NaOH in wenig W. u. 95%ig. A., 3 Std. Kochen, mit W. verdünnen; 77%. — *p*-Dibutylaminobenzonitril, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 176—179°, aus vorst. Verb. mit Acetanhydrid unter Feuchtigkeitsausschluss bei 135—140° 4 Std. am Rückfluß, nach Entfernung des Lösungsm. bei 20 mm gekühltem Rückstand auf Eis gießen, Zugabe von NaOH bis pH 8, Ae.-Extraktion; 85%. — *p*-Dibutylaminobenzoesäure, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, F. 115°, aus 4 g vorst. Verb., konz. HCl u. W. 4 Std. am Rückfluß; 2 g. — 4-Methoxy-4'-*di-n*-butylaminobenzophenonimin, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>2</sub>, aus *p*-Methoxyphenyl-MgJ u. *p*-Dibutylaminobenzonitril in Ae. 45 Min. am Rückfluß u. 15 Std. bei Raumtemp., Behandlung mit Eis u. NH<sub>4</sub>Cl u. Ae.-Extraktion, die äther. Lsg. wird mit trockenem HCl behandelt. — *N*<sup>4</sup>[(Dibutylamino-4'-methoxybenzhydryliden)-*N*<sup>1</sup>.*N*<sup>1</sup>-diäthyl-1.4-pentandiamin]dictrat, C<sub>43</sub>H<sub>65</sub>O<sub>15</sub>N<sub>3</sub>, aus vorst. Verb. u. III wie unter I beschrieben, anschließend Behandlung mit Citronensäurehydrat; hygroskop.; 77%. — Auramin, F. 134°, die Darst. geht unter Vorsichtsmaßnahmen vor sich wie bei GRIGNARD-Rkk. u. wird unter N<sub>2</sub> durchgeführt, aus 14,5 g *p*-Bromdimethylanilin (VII) u. Li in absol. Ae. in 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Std.; Rk.-Prod. wird zu *p*-Dimethylaminobenzonitril (X) in Ae. gegeben u. nach 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Std. am Rückfluß



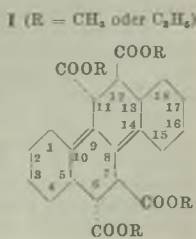
16 Std. bei Raumtemp. aufbewahrt, Schütteln mit Eis u. NH<sub>4</sub>Cl, Hydrochlorid, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>Cl · H<sub>2</sub>O, F. 270°, kanariengelb, 19 g. Lösen in 95 %ig. A. u. bei 0° mit NaOH behandeln. Hydrolyse mit verd. HCl gibt MICHLERS Keton u. 4.4'-Tetramethyl-diaminobenzophenon. — C<sub>23</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>, F. 235°, wie vorst. Verb. aus VII u. p-Dibutylaminobenzonitril (VIII). — C<sub>29</sub>H<sub>45</sub>N<sub>3</sub>, aus p-Bromdibutylanilin (IX) u. VIII. — 4-Dimethylamino-4'-di-n-butylaminobenzophenon, C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>ON<sub>2</sub>, F. 78—78,5° (korr.) (aus A.), aus 5 g V-Dicitrat mit Überschuss an NaOH u. Extraktion mit Ae., nach Entfernung des Ae. mit HCl 1½ Std. am Rückfluß, alkal. machen, Ae.-Extraktion, 2,1 g. b) aus 20 g IX u. 10,2 g X; 8,6 g. — 4.4'-Tetrabutylaminobenzophenon, C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>ON<sub>2</sub>, F. 60,2° (korr.), aus VI-Dicitrat wie unter a) bei vorst. Verbindung. — p-Brom-di-n-butylanilin, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>NBr, Kp<sub>2</sub> 156—158°, durch Zugabe von Br<sub>2</sub> in Eisessig zu Dibutylanilin in Essigsäure unter Rühren u. Kühlen in Eiswasser, Verdünnen mit W., Behandeln mit NaOH; 85 %. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1890—93. 17/10. 1946. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., School of Med., Dep. of Physiol. Chem.) R. PANKOW. 2510

Henry Gilman und J. Clyde Bailie, *Relative Reaktionsfähigkeit organometallischer Verbindungen*. 46. Mitt. *Die Addition von Metallen an einige phenylsubstituierte Olefine in flüssigem Ammoniak*. (45. vgl. C. 1946. I. 594.) Li, Ca, Sr u. Ba addieren sich in fl. NH<sub>3</sub> an die Olefinbindung von 1.1-Diphenyläthylen (I) zu den entsprechenden rotgefärbten Organometallverbindungen. Nach Ammonolyse entstehen hieraus 1.1-Diphenyläthan (III) u. 1.1.4.4-Tetraphenylbutan (II). Ca, Sr u. Ba addieren sich an 1.1.2-Triphenyläthylen (IV) zu 1.1.2-Triphenyläthan (V). Triphenylmethan reagiert analog mit Ba in geringer Menge zu Triphenylmethyl-Ba. — Aus 200 cm<sup>3</sup> fl. NH<sub>3</sub>, 10g Na, dann 10 g I in Ae. u. Ammonolyse nach 2std. Stehen mit NH<sub>4</sub>Cl, Schütteln mit W. u. Ausäthern u. anschließender Dest. entstanden 67% III u. 17% II. Analog mit 6 g Ca 45% III, mit 8 g Ca u. Hydrolyse mit 10%ig. HCl 70% III u. 14% II. Analog mit Sr 20% III u. 14% II u. mit Ba 70% III u. 35% II. IV ergab wie vorst. mit Ca 40, mit Sr 61 u. mit Ba 48% V. — (J. Amer. chem. Soc. 65. 267—68. Febr. 1943. Ames, Iowa, State Coll., Chem. Labor.) LEHWALD. 2580

H. Gilman, R. N. Meals, G. O'Donnell und L. Woods, *Relative Reaktionsfähigkeit organometallischer Verbindungen*. 47. Mitt. *Organostromiumverbindungen*. (46. vgl. vorst. Ref.) Sr(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> addiert sich an 1.1-Diphenyläthylen zu (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)C—Sr—C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, nachgewiesen durch Carbonierung zu α,α-Diphenylvaleriansäure. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sr reagiert mit Anisol in o-Stellung zu Di-o-anisyl-Sr (gibt bei Carbonierung o-Anissäure) u. addiert sich an Dibenzofuran u. Dibenzothiophen in C<sub>14</sub>.

Versuche: (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sr · (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn, aus 12 g (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn + 8,49 g Sr in Bzl. unter N<sub>2</sub> durch 5std. Kochen, Filtrieren, Vakuumabdampfen bei Raumtemp.; 6,65 g (Ausbeute). — α,α-Diphenylvaleriansäure, F. 154—155° (A.), aus (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sr + 1.1-Diphenyläthylen in Bzl. durch 8std. Kochen, Carbonieren mit Trockeneis in PAe. u. Hydrolysieren; 20%. — o-Anissäure, F. 99—100° (W.), aus Anisol + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sr in Bzl. durch 14std. Kochen u. Carbonieren. — Dibenzofurancarbonsäure-(4), F. 207—209° (verd. A.), aus 3,36 g Dibenzofuran + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sr in Bzl. durch 14std. Kochen u. Carbonieren; 0,26 g. — Dibenzothiophen-4-carbonsäuremethylester, F. 93 bis 94° (verd. A.), aus Benzothiophen + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sr in Bzl. durch 4std. Kochen, Carbonieren, Aufarbeiten u. Verestern mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. — α-Naphthoesäure, F. 157 bis 159° (verd. A.), aus α-Bromnaphthalin + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sr in Bzl. durch 2std. Kochen u. Carbonieren. — Propionsäure, aus (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sr durch Carbonieren; 16,3%. p-Phenylphenacylbromid, F. 98,5—100°. (J. Amer. chem. Soc. 65. 268—70. Febr. 1943. Ames, Iowa, State Coll., Chem. Labor.) LEHWALD. 2580

Lewis W. Butz und Lloyd M. Joshel, *Die Synthese von kondensierten Ring-systemen*. 8. Mitt. *Weitere Anwendungen der Dienin-Doppeladditionsreaktion*. (7. vgl. C. 1942. II. 1571; vgl. auch C. 1945. II. 1599.) Dicyclohexenylacetylen (III) vereinigt sich mit 2 Moll. Dimethyl- oder Diäthylfumarat zum trans-6.7-trans-11.12-Tetracarbaldehydchrysidien-(8[14].9) (I). I (R = CH<sub>3</sub>) ist ein Stereoisomeres von cis-6.7-cis-11.12-Tetracarbaldehydchrysidien-(8[14].9) (II), dargestellt aus cis-6.7-cis-11.12-Tetracarbaldehydchrysidien-(8[14].9)-dianhydrid (IV) (Kondensationsprod. von III + 2 Maleinsäureanhydrid). I u. II zeigen charakterist. Absorptionsspektren mit ε-Werten von 24000—24500 bei 2560—2570 Å. II absorbiert bei Hydrierung 1 Mol. H<sub>2</sub>, wobei es wahrscheinlich in cis-6.7-cis-11.12-Tetracarbaldehydchrysidien-(8) verwandelt wird, I (R = CH<sub>3</sub>) ist nicht hydrierbar. 4-Methoxycyclohexenylcyclopentenylacetylen (V)



ergibt mit 2 Moll. Dimethylfumarat 3-Methoxy-trans-6.7-trans-11.12-tetracarbo-methoxysteradien-(8[14].9) mit  $\lambda_{\max}$  2550 Å ( $\epsilon = 17000$ ). Da auf Grund der 3-CH<sub>3</sub>O-Gruppe eine doppelte Anzahl stereoisomerer Verb. möglich ist, wird diese Verb. nicht krist. erhalten.

Versuche: *trans-6.7-trans-11.12-Tetracarbomethoxychrysitadien-(8[14].9)* (I; R = CH<sub>3</sub>), C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub>, F. 111,6—112,6°, aus III + Dimethylfumarat durch 24std. Erhitzen unter Verschluß u. N<sub>2</sub> auf 175° u. Vakuumdest.: Prismen aus CH<sub>3</sub>OH; 34% (Ausbeute), bezogen auf III. — *trans-6.7-trans-11.12-Tetracarboäthoxychrysitadien-(8[14].9)* (I; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub>, F. 90—91°, aus III + Diäthylfumarat in 7 Std. wie vorst.; Prismen aus wss. A.; 31% (bezogen auf III). — *cis-6.7-cis-11.12-Tetracarboxychrysitadien-(6[14].9)*, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>, F. 256,5—258° (Zers.), aus IV in nKOH, Filtrieren, Kühlen, Ansäuern gegen Kongorot und Zentrifugieren; 97%. *Tetra-methoxyderiv.* II, C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub>, F. 121—122,5°, aus vorst. Verb. + CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; 91%. — *cis-6.7-cis-11.12-Tetracarbomethoxychrysitien-(8)*, C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>, F. 157—159°, aus II in Essigsäure durch Hydrieren über ADAMS-Pt, Filtrieren u. Abdampfen; Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH; 85%. — *3-Methoxy-trans-6.7-trans-11.12-tetracarbomethoxysteradien-(8[14].9)*, C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub>, Dest. bei ca. 150°/10<sup>-3</sup> mm, aus V + Dimethylfumarat in 24 Std. bei 175°, glasartig; 45%. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1311—13. Juni 1942. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Bureau of Animal Ind.) LEHWALD. 2600

Eleanore W. J. Butz und Lewis W. Butz, *Die Synthese von kondensierten Ring-systemen*. 12. Mitt. *Die Herstellung von 5.6.8-Triketo-9-methyl-Δ<sup>2</sup>-oktalin*. (11. vgl. C. 1945. I. 1123; vgl. auch vorst. Ref.) (Alle FF. korr.) Wird ein Gemisch von 5-Acetoxy-1.4-toluchinon (F. 75—76°) u. Butadien in Ggw. von A. im geschlossenen Rohr 68 Std. auf 75° erhitzt, so entsteht 5-Methyl-7-naphthiten-1.2.4-trienonol (I), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus Ae., F. 174—175°. Es sublimiert unter 1 mm Druck bei 130—140° u. gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine tiefpurpurrote Färbung. Die Nebenprod. liefern bei der Oxydation 5.8-Dihydro-2-methyl-1.4-naphthochinon, gelb, F. 82—84°, u. 2-Methyl-1.4-naphthochinon, gelb, F. 100—102°. Durch Red. von I mit Zn-Staub u. Essigsäure erhält man 4-Oxy-

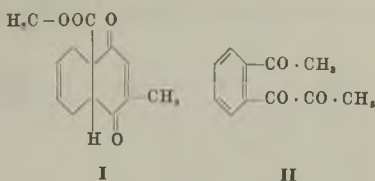
10-methyl-7-naphthiten-1.3-dion, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, aus Bzl., F. 130° bzw. 146—148°. Es sublimiert im Vakuum u. gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine mattrosa Färbung. Das Dion geht bei der Druckhydrierung (Pd-Oxyd) über in 5-Methylnaphthitan-1.2.4-triol (II), C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, aus Ae., F. 180—182°. (J. org. Chemistry 8. 497—99. Nov. 1943. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric.) NOUVEL. 2600

Walter Nudenberg, Adam M. Gaddis und Lewis W. Butz, *Die Synthese von kondensierten Ringsystemen*. 13. Mitt. *Die Herstellung von 5- und 6-Carbalkoxy-1.4-toluchinonen. Anlagerung von 5-Carbomethoxy-1.4-toluchinon und 6-Carbomethoxy-1.4-toluchinon an Butadien*. (12. vgl. vorst. Ref.) Die Anlagerung von Butadien an 5- bzw. 6-Carbomethoxy-1.4-toluchinon (erhältlich durch Oxydation von 4- bzw. 3-Methylgentisinsäuremethylester mit Ag<sub>2</sub>O in Ggw. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Bzl.) erfolgt in der Weise, daß die Methylgruppe an der Peripherie des Hydronaphthalinringes bleibt u. die Carbomethoxygruppe sich in den Winkelstellungen 5- bzw. 10- (vgl. I) befindet. Die Konst. der entstandenen Prodd. ergibt sich daraus, daß bei der Verseifung u. Entcarboxylierung mit methylalkoh. KOH zu 87% bzw. 66% 2-Methyl-5.8-dihydronaphthalin-1.4-diol entsteht. Auch die sonst bei dieser Zers. auftretenden Verb. enthalten die Methylgruppe nicht in der Winkelstellung. — Die Anlagerungsprodd., die in Ausbeuten von 77—78% erhalten werden, sind Fll., die vermutlich aus Gemischen von cis- u. trans-Isomeren bestehen. — Geht man vom Cyclohexyl-statt vom Methylester aus, so ist das Ergebnis das gleiche, nur mit dem Unterschied, daß das Additionsprod. etwas schwerer verseifbar ist.

Versuche (alle FF. korr.): 4-Methylgentisinsäure, durch Carboxylierung von Methylhydrochinon mit KHCO<sub>3</sub> in Ggw. von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, F. 203—204°; (Ausbeute) 40 bis 60%. — 4-Methylgentisinsäuremethylester, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, durch Veresterung der vorigen mit Methanol, F. 119—122°; 34%. — 5-Carbomethoxy-1.4-toluchinon, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, durch Oxydation des vorigen, F. 38,4—39,4°; 60%. — 1.4-Diketo-2-methyl-2.7-naphthiadien-5-carbonsäuremethylester (I), C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus dem vorigen u. Butadien, hellgelbes Öl, Kp.<sub>0.05</sub> 137—139°; 77%. Liefert mit methylalkoh. KOH 2-Methyl-5.8-dihydronaphthalin-1.4-diol, F. 173—174° (87%) sowie 2-Methyl-5.8-dihydro-1.4-naphthochinon, F. 86—87° u. eine geringe Menge o-Pyruvylacetophenon (II), C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, gelbe Nadeln, F. 171—173°. — 3-Methylgentisinsäure, durch Oxydation von o-Kre-

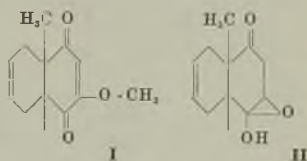


sotinsäure mit  $K_2S_2O_8$  in Ggw. von NaOH, F. 221—223°; 58—70%. — *3-Methylgentisinsäuremethylester*,  $C_9H_{10}O_4$ , aus der vorigen u. Methanol, F. 106,6—108,2°; 89%. — *6-Carbomethoxy-1,4-toluchinon*,  $C_9H_8O_4$ , durch Oxydation des vorigen, F. 50,2—51,4°; 84,2%. — *1,4-Diketo-2-methyl-2,7-naphthitadien-10-carbonsäuremethylester*,  $C_{13}H_{14}O_4$ , aus dem vorigen u. Butadien, gelbes Öl, Kp.<sub>1-2</sub> 155—157°; 78%. Liefert mit methylalkoh. KOH dieselben Verb. wie I. — *3-Methylgentisinsäurecyclohexylester*,  $C_{14}H_{18}O_4$ , durch Umesterung des Methylesters mit Cyclohexanol, Kp.<sub>0,25</sub> 170—174°; 33,4%. — *1,4-Diketo-2-methyl-2,7-naphthitadien-10-carbonsäurecyclohexylester*,  $C_{18}H_{22}O_4$ , analog den vorigen, gelbes Öl, Kp.<sub>0,6</sub> 165 bis 170°; 77%. Liefert mit methylalkoh. KOH dieselben Verb. wie I. (J. org. Chemistry 8. 500—08. Nov. 1943.)



NOUVEL. 2600

Milton Orchin und Lewis W. Butz, *Die Synthese von kondensierten Ringssystemen*. 14. Mitt. *2-Methoxy-5-methyl-2,7-naphthitadien-1,4-dion*. (13. vgl. vorst. Ref.) Bei der DIELS-ALDER-Anlagerung von Butadien an 5-Methoxy-2-methyl-1,4-benzochinon entsteht ein Prod. (I), das nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, die Methoxygruppe, sondern die Methylgruppe in der Winkelstellung 5 trägt. Das ergibt sich daraus, daß beim Entmethylieren von I die 5-Methylgruppe erhalten bleibt u. in 2-Stellung eine Ketogruppe gebildet wird. Bei der Red. von I mit Zn-Staub wird eine Verb. gewonnen, die keinen Enoltest mit  $FeCl_3$  gibt u. der die Vff. die Konst. II zuschreiben. Bei I handelt es sich vermutlich um die trans-Modifikation. — Aus dem Verlauf der Addition ziehen die Vff. auf Grund von elektronentheoret. Erwägungen folgenden Schluß: Butadien reagiert leichter mit solchen C-Atomen, die an H, als mit solchen, die an andere Elemente gebunden sind (ster. Effekt); als anionoides Reagens reagiert es am liebsten mit dem am stärksten kationoiden C-Atomen des Chinons (elektrostat. Effekt).



NOUVEL. 2600

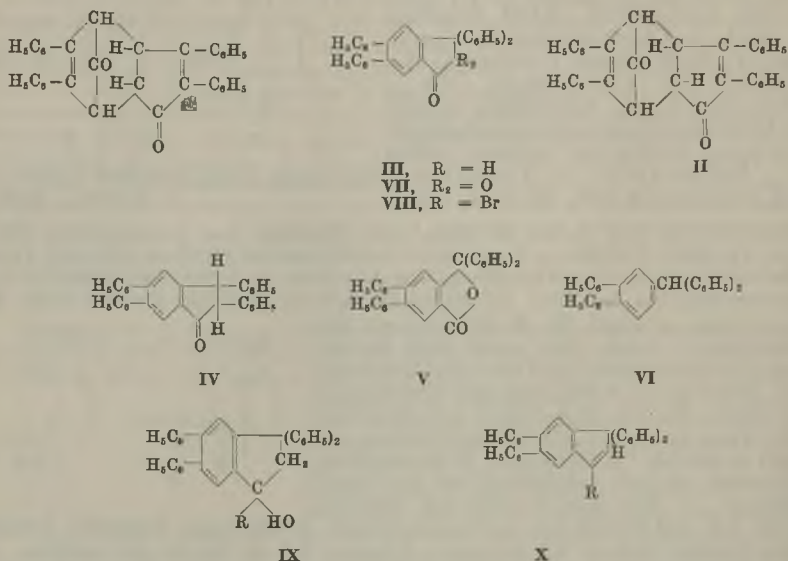
Versuche (alle FF. korr.): *5-Methoxy-2-methyl-1,4-benzochinon*, durch Verseifen von 5-Acetoxy-2-methyl-1,4-benzochinon u. Veräthern des entstandenen Oxytoluchinons mit Methanol, gelbe Platten aus Methanol, F. 176,2—178,4°; (Ausbeute) 80%. — *2-Methoxy-5-methyl-2,7-naphthitadien-1,4-dion* (I),  $C_{12}H_{14}O_3$ , aus dem vorigen u. Butadien, Nadeln aus PAe., F. 94,5—95,5°; 75%. Liefert bei der Hydrolyse mit konz. HCl *5-Methyl-7-naphthiten-1,2,4-trion-enol* (vgl. vorvorst. Ref.) u. bei der Red. mit Zn-Staub u. Essigsäure in Ggw. von Methanol II,  $C_{11}H_{14}O_3$ , grünlichgelbes Öl, Kp.<sub>0,627</sub> 105—115°. (J. org. Chemistry 8. 509—14. Nov. 1943.)

Wilson Baker, *Nichtbenzolische aromatische Kohlenwasserstoffe*. Überblick über die bisher in der Literatur genannten arom. KW-stoffe, soweit sie nicht als Abkömmlinge von Bzl. oder dessen Homologen (Toluol, Xylol bzw. Naphthalin, Anthracen usw.) anzusehen sind. Bei den einzelnen KW-stoffen werden die Literaturstellen genannt, zum Teil die Darst.-Methoden angegeben u. an Hand der jeweiligen Strukturformeln u. den aus den Originalarbeiten übernommenen Daten für die mol. Resonanzenergie theoret. Betrachtungen angestellt, ob der betreffende KW-stoff arom. Charakter hat oder nicht. Folgende KW-stoffe werden vom Vf. zu den arom., aber nicht benzol. KW-stoffen gezählt: *Cyclobutadien*, *Cyclooctatetraen*, *Tetraphenylen* (1,2,3,4,5,6,7,8-Tetrabenz- $\Delta^{1,3,5,7}$ -cyclooctatetraen), *1,2,3,4,5,6-Tribenz- $\Delta^{1,3,5,7}$ -cyclooctatetraen*, *Triphenylen*, *Fluoren*, *Acenaphthylen*, *Fluoranthen*, *1,2,5,6-Dibenz- $\Delta^{1,3,5,7}$ -cyclooctatetraen*, *Fulven*, *Benz-* u. *Dibenzfulven*, *Azulen*, *Vetivazulen*, *Cadalen*, *Guajacazulen*, *Biphenylen*, *1,8-* u. *2,7-Dimethyldiphenylen* u. *Cyclopentadien*. Cyclopentadien, Cycloheptatrien (Tropilidin) u. Pentalen werden auf Grund der stärker differierenden mol. Resonanzenergie nicht als Aromaten, sondern als Olefine angesehen. (J. chem. Soc. [London.] 1945. 258—67. Jan./April.)

KLASSE. 2600

C. F. H. Allen und J. W. Gates jr., *Das Verhalten einiger Carbonylbrückenverbindungen gegenüber alkalischem Wasserstoffsuperoxyd*. Wenn man das bimol. Prod. I, was durch Behandlung von Anhydroacetonbenzil mit sauer dehydrierenden Mitteln entsteht, mit einer kalten alkal. Lsg. von  $H_2O_2$  behandelt, bildet sich unter

Aufnahme von 4 O ein Peroxyd. Beim Lösen in Eisessig geht dieses unter Entw. von O<sub>2</sub> prakt. quantitativ in das isomere II über. Aus der Tatsache, daß beide Isomeren, mit Ausnahme der bei der Pyrolyse entstehenden verschiedenen Isomeren Ketone III u. IV, dieselben Derivv. geben, folgt, daß die Isomerie geometr. Natur ist, wie es durch die beiden Formeln I u. II angedeutet wird. Das Indanon III wurde zu einem



Lacton V u. einem KW-stoff VI abgebaut, die auch auf anderem Wege synthetisiert wurden. Augenscheinlich hat während der Decarboxylierung von II durch das Erhitzen eine 1.2-Wanderung der Phenylgruppe stattgefunden, was bei I nicht beobachtet werden konnte. Das Verh. des aus III durch Oxydation mit SeO<sub>2</sub> erhältlichen Indanions VII gleicht dem des einfacher gebauten 3.3-Diphenylindanon-(1.2). VII gibt mit o-Phenylendiamin ein Chinoxalin, mit Phenylmagnesiumbromid ein krist. Glykol. II bildet kein Peroxyd, aber verschied. andere O-haltige Verbb., die beim Erhitzen in III übergehen. Die —CH<sub>2</sub>CO-Gruppe in III wurde durch schrittweisen Abbau des Dibromsubstitutionsprod. VIII durch GRIGNARD-Reagens (GR) bewiesen. III gibt mit GR. Carbinole IX, die durch Dehydratisierung in die KW-stoffe X übergehen.

Versuche: 1-Peroxyd, C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>, durch 2 std. Behandlung von 42 g I mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in verd. A. in Ggw. von NaOH, 40—42 g (Ausbeute). Erweicht bei etwa 80°, allmähliche Zers. bis 200°. Setzt aus KJ oder HBr Halogen in Freiheit. Indanon-Deriv. II, C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, F. 215°, durch Erhitzen der Lsg. von vorst. Verb. in Eisessig unter Gasentwicklung. Bildet kein Peroxyd. Geht beim Erhitzen auf 260—270° prakt. quantitativ in 3.3.5.6-Tetraphenylindanon-(1) (III) über. — 4.5-Diphenyl-2-benzhydrylbenzoesäure, C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, F. 258—259°, durch Oxydation von VII mit alkal. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in wss. A., 61%. Löst sich nur in verd. Alkali. Methylester, C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, F. 165°. — 3.4-Diphenyldiphenylphthalid (V), C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, F. 180°, durch Erhitzen von vorst. Verb. mit CuCO<sub>3</sub> oder durch Umsetzung von 2-Benzoyl-4.5-diphenylbenzoesäure mit Phenyl-MgBr (XI), Stäbchen aus Eisessig. — 3.4-Diphenylbenzhydrylbenzol (VI), C<sub>31</sub>H<sub>24</sub>, F. 143°, neben vorst. Verb. oder durch Umsetzung von 3.4-Diphenylbenzophenon mit XI u. anschließende Red. mit Zn/Essigsäure. — 2-Brom-3.3.5.6-tetraphenylindanon, C<sub>33</sub>H<sub>23</sub>OBr, F. 240°, durch Behandlung von VIII mit XI, Nadeln aus Bzl., 60%. Geht bei weiterer Behandlung mit XI in das Indanon III über. — 1.3.3.5.6-Pentaphenylindanol-(1), (IX, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>39</sub>H<sub>30</sub>O, F. 233—234°, auf dem üblichen Wege aus III, Prismen. — Aus den entsprechenden Carbinolen (IX) durch 1/2 std. Sieden mit 2% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Essigsäure: 1-Methyl-3.3.5.6-tetraphenylinden-(1), (X, R = CH<sub>3</sub>), C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>, F. 180°, Prismen. — 1.3.3.5.6-Pentaphenylinden-(1), (X, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>39</sub>H<sub>28</sub>, F. 227°, Prismen. — 1-α-Naphthyl-3.3.5.6-tetraphenylinden-(1), C<sub>43</sub>H<sub>30</sub>, (X, R = α - C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-), F. 244°, Nadeln. — 1.2.3.3.5.6-Hexaphenyl-



*indandiol*-(1,2), C<sub>45</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, F. 159°, aus VII mit XI in Butyläther bei 100°, dünne Stäbchen. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2439—42. Okt. 1942. Rochester, N. Y., Kodak Res. Lab.) G. MÜLLER. 2650

**Ng. Ph. Buu-Hoï und Paul Cagniant**, *Beitrag zur Chemie des  $\alpha$ -Naphthyl-acetonitrils*. Trioxymethylen u. Naphthalin liefern in Eisessig mit HCl-Gas  $\alpha$ -Chlor-methylnaphthalin (*Menaphthylchlorid*), das mit KCN in  $\alpha$ -Naphthylacetonitril (I) übergeht. I läßt sich in Toluol mittels NaNH<sub>2</sub> mit einer Menge Alkyl- u. Aralkyl-halogeniden umsetzen. Während sich  $\alpha$ -Naphthylbenzylacetonitril,  $\alpha$ -Naphthyl-dibenzylacetonitril u.  $\alpha$ -Naphthyl-[ $\alpha$ -naphthomethyl]-acetonitril mit alkoh. KOH wegen ster. Hinderung nicht verseifen lassen, liefern die anderen Nitrile, z. B.  $\alpha$ -Naphthyl-[ $\beta$ -phenyläthyl]-acetonitril, leicht die entspr. substituierten Essig-säuren. Mit *Diäthylaminoäthanol* (II) entstehen aus den Chloriden dieser Säuren bas. substituierte Ester mit spasmolyt. Eigenschaften, die an diejenigen des *Trasentin*, herankommen. Die Umsetzung dieser Ester zu den quartären Jodiden führt zu einer Minderung der spasmolyt. Wirksamkeit u. einer Erhöhung der Toxizität.

Versuche: *1-Chlormethylnaphthalin*, aus 50 g Naphthalin, 12 g Trioxymethylen, 200 cm<sup>3</sup> HCl-gesättigtem Eisessig, 50°, 18 Std., liefert durch Malonestersynth.  $\alpha$ -Naphthyl- $\beta$ -propionsäure. —  $\alpha$ -Naphthyläthylbromid, aus *prim.  $\alpha$ -Naphthyläthyl-alkohol*, dieser aus  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid u. Äthylenoxyd. —  $\alpha$ -Naphthyl-essig-säurediäthylaminoäthylester, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,5</sub> 205—210°, aus dem in Chlf. mit SOCl<sub>2</sub> hergestellten  $\alpha$ -Naphthylacetylchlorid, Kp.<sub>0,5</sub> 145°, mit *Diäthylaminoäthanol* (II) in Ae., nach Behandlung mit kalter wss. NaOH u. Dest. viscoso, am Licht bräunende Flüssigkeit. *Hydrochlorid*, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 122°, aus Toluol hygroskop. Kristalle. *Jodmethyolat*, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>NJ, F. 147°, Nadelbüschel aus Benzol. —  $\beta$ -[Naphthyl-(I')]-propionsäurediäthylaminoäthylester C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,5</sub> 210—212°, aus  $\beta$ -[Naphthyl-(I')]-säurechlorid u. II, viscoso, Öl. *Jodmethyolat*, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>NJ, F. 106°, gelbliche Kristalle aus Bzl.-Alkohol. —  $\alpha$ -Naphthylbenzylacetonitril, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N, F. 75°, Kp.<sub>1,1</sub> 218—220°, Kp.<sub>1,5</sub> 226—227°, aus  $\alpha$ -Naphthylacetonitril (I) mit NaNH<sub>2</sub> u. Benzylchlorid in Toluol am Rückfluß, prismat. Nadelchen aus Alkohol. —  $\alpha$ -Naphthyl-dibenzylacetonitril, C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N, Kp.<sub>1,2</sub> 262—265°, aus den Dest.-Rückständen des vorst., sehr zähflüssiges Öl. —  $\alpha$ -Naphthyl-[ $\alpha$ -naphthomethyl]-acetonitril, C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>N, Kp.<sub>0,8</sub> 260—265°, analog zweitvorst., sehr viscoso Öl. —  $\alpha$ -Naphthyl-[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-acetonitril, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N, Kp.<sub>0,8</sub> 216—220°, aus I, NaNH<sub>2</sub>, Phenyläthylbromid in Toluol am Rückfluß, 20 Std., sehr viscoso, gelbliche Flüssigkeit. —  $\alpha$ -Naphthyl-[ $\beta$ -phenyläthyl]-essigsäure, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>, F. 139°, aus vorst. Nitril mit alkoh. KOH, derbe Platten aus Benzol. *Amid*, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>ON, F. 124°, aus vorst. Säure über ihr Chlorid, Nadelchen aus Benzol. *Diäthylaminoäthylester*, C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>1</sub> 275—280°, aus rohem Säurechlorid u. II bereitet, zeigt  $\frac{1}{20}$  der *Trasentin*-Wrkg. im Acetyl-cholinkontraktionstest. *Jodmethyolat*, C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>NJ, F. 141°, aus A. Nadelchen.  $\alpha$ -Naphthyl-[ $\alpha$ -naphthyläthyl]-acetonitril, C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>N, Kp. ca. 270°, zähes Öl. —  $\alpha$ -Naphthyl-[ $\alpha$ -naphthyläthyl]-essigsäure, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, F. 116—117°, Mikrokristalle aus Benzol. —  $\alpha$ -Naphthyl-*n*-decylacetonitril, C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>N, Kp.<sub>0,6</sub> 219—222°, aus I, NaNH<sub>2</sub> u. *n*-Decylbromid, zähes Öl. —  $\alpha$ -Naphthyl-*n*-decylessigsäure, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, F. 99°, aus vorst., Platten aus Benzol. *Diäthylaminoäthylester*, C<sub>28</sub>H<sub>43</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,6</sub> 275—278°, aus vorst. über das Chlorid, zähes Öl, zeigt im Acetylcholintest  $\frac{1}{6}$  der *Trasentin*-Wrkg., im BaCl<sub>2</sub>-Test die gleiche Wrkg. wie *Trasentin*. (Receuil Trav. chim. Pays-Bas 64. 355—59. Dez. 1945. Paris, École Polytechn., Roussel, Labor. de recherches.)

OFFE. 2700

**Donald M. Hubbard und Eugene W. Scott**, *Synthese von Di-[ $\beta$ -naphthyl]-thio-carbazon und einigen Analoga*. Vff. beschreiben eine Synth. zur Darst. von *Di*-[ $\beta$ -naphthyl]-thiocarbazon durch Kupplung von diazotiertem  $\beta$ -Naphthylamin mit CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> zu *Nitroformazyl*, Red. mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S zu *Di*-[ $\beta$ -naphthyl]-thiocarbazid u. partielle Dehydrierung. Analog wird die Darst. einer Anzahl von Verbb. beschrieben, bei denen die Naphthylgruppe durch andere Reste ersetzt ist. Diese Verbb. erweisen sich z. T. als wirksamere Mikroagentien zur quantitativen Best. von Metallspuren in biol. Material als Dithizon. Betreffs Spektren einiger dieser Verbb. vgl. Original.

Versuche: *Nachst. Nitroformylazyle* (R—N=N=)<sub>2</sub>CHNO<sub>2</sub>, durch Diazo-tieren des entsprechenden Amins in konz. HCl bei 0°, Filtrieren, Zutropfen von Na-Acetat bei —10° unter Rühren, dann Nitromethan bei —5°, Abfiltrieren des Nd., Zugabe zu 50%ig. Essigsäure, langsames Erhitzen auf 40°, nach Erkalten Filtrieren u. Auswaschen mit absol. Alkohol. R = Phenyl, kastanienbraune Kristalle, F. 150—152°. — R = *o*-Tolyl, braune Kristalle, F. 153—154°. — R = *p*-Tolyl,

ziegelrote Kristalle, F. 160—162°. — R = p-Diphenyl, kastanienbraun, F. 168 bis 170°. — R =  $\alpha$ -Naphthyl, braun, F. 160—162°. — R =  $\beta$ -Naphthyl, braun, F. 198—200°; 7 g (Ausbeute) aus 8,6 g Naphthylamin. — R = p-Sulfamidophenyl, orangefot, F. 208—210°. — R = p-Bromphenyl, ziegelrot, F. 156—158°. — R = p-Nitrophenyl, braun, F. 138—140°. — Nachst. *Dialkylthiocarbazide*, (RNH—NH)<sub>2</sub>CS, durch grammweises Behandeln vorst. Verbb. in absol. A. bei 0° mit NH<sub>3</sub> u. dann H<sub>2</sub>S u. Verd. mit W. nach Farbumschlag. R = Phenyl, F. 156—158°. — R = p-Tolyl, F. 145—147°. — R = o-Tolyl, F. 140—142°. — R = p-Diphenyl, F. 215 bis 217°. — R =  $\beta$ -Naphthyl, F. 135—137°. — R = p-Bromphenyl, F. 125°. — Nachst. *Dialkylthiocarbazone*, R—NH—N=C(SH)—N=N—R, durch sofortige Behandlung der noch feuchten vorst. Verbb. mit 5%ig. alkoh. KOH bei Zimmertemp., Neutralisieren, Abfiltrieren des Rohprod., Auflösen in mit NH<sub>2</sub>OH vorbehandeltem Chlf., Auswaschen mit W., Einengen u. Zufügen von Alkohol. R = Phenyl (*Dithizon*); R =  $\beta$ -Naphthyl, 77% Rohprod., u. 20% Reinausbeute; R =  $\alpha$ -Naphthyl; R = p-Diphenyl. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2390—93. Dez. 1943. Cincinnati, Ohio, Univ., Kettering Labor. of Applied Physiol., Coll. of Med.) LEHWALD. 2700

Michel Delannoy, *Die Oxydation des  $\beta$ -Naphthols durch Kaliumpermanganat*. Die Oxydation von  $\beta$ -Naphthol (I) mit KMnO<sub>4</sub> verläuft im sauren Medium nicht glatt u. eindeutig wie die des  $\alpha$ -Naphthols. Vf. untersucht den Einfl. des Säuregrades u. der Temp. auf den Oxydationsverlauf. In der Kälte ist ein stark saures Medium oxydationsfördernd, 13,3 Atome O werden maximal verbraucht (theoret. 23 Atome zum völligen Abbau). In der Hitze erreicht eine mittlere Säurekonz. (0,3 n) die beste Oxydation (22,7 O-Atome). Vf. bemerkt eine „Widerstandsschwelle“ im Oxydationsverlauf, die er mit der Hypothese der Bldg. eines *Dinaphthols* zu erklären versucht. Nur in der Hitze kann diese Schwelle überwunden werden, in der Kälte wird nur 1 Mol. I total oxydiert, das 2. Mol. wird nur bis zur Phthalsäure (II) abgebaut. Dies erklärt auch, daß die Ausbeute an II niemals theoret. Werte erreicht, die mit  $\alpha$ -Naphthol glatt erhalten werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 222. 141—43. 7/1. 1946.) PEUKERT. 2700

Herbert H. Hodgson und David E. Hathway, *Reaktionen von 4-Nitronaphthylamin-(2)*. 2. Mitt. *Mono- und Dinitrierung von p-Toluolsulfon-[4'-nitronaphthalid-(2')] und Darstellung von 4,6-Dinitronaphthal-(1)*. (1. vgl. C. 1945. II. 1176.) Nitrierung von p-Toluolsulfon-[4'-nitronaphthalid-(2')] (I) ergab p-Toluolsulfon-[1.4'-dinitronaphthalid-(2')] (II) u. Dinitrierung p-Toluolsulfon-[1.4.6'-trinitronaphthalid-(2')] (III). Die Konst. von II folgte aus der Hydrolyse u. Desaminierung zu 1,4-Dinitronaphthalin, von III aus der Diazotierung u. Wasserdampfzerst. des Diazoniumchlorids zu 4,6-Dinitronaphthal-(1). Acet-[4-nitronaphthalid-(2)] konnte weder durch rauchende HNO<sub>3</sub> (D. 1,52) bei —5° noch durch konz. HNO<sub>3</sub> (D. 1,42) bei 90° nitriert werden. 4-Nitronaphthylamin-(2) (IV) reagierte bereits mit 1 Äquivalent p-Toluolsulfonylchlorid (V) zum Disulfonamidderivat.

Versuche: I, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 145°, aus 3,8 g IV u. 4 g V durch 3 std. Kochen in Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-W. u. Extrahieren des Nd. mit 5%ig. sd. NaOH; orangefarbene Kristalle aus Chlf.; 5 g (Ausbeute). *Di-p-toluolsulfonylderiv.*, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 215°, wie vorst. mit 9 g V; gelbliche Kristalle aus Eisessig; 9 g.—II, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S, F. 150°, aus I + HNO<sub>3</sub> (D. 1,42) in Eisessig bei 46 dann 70°; gelbe Rhomben aus Eisessig.—1,4-Dinitronaphthalin, F. 134°, aus 2 g II durch Behandeln mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,84) unter 10°, Diazotieren, Verrühren in Eisessig, dann mit Cu<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>OH u. Gießen in Eiswasser; gelbe Nadeln aus A.; 1,3 g.—III, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>S, F. 194°, aus 2 g I durch Nitrieren wie vorst. bei 60°, dann 80°, gelbe Kristalle aus Eisessig; 1,7 g.—4,6-Dinitronaphthal-(1), C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 240°, aus III in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter 10° durch Diazotieren in Eisessig unter 20°, Gießen in Eis u. Extrahieren mit Chlf.; gelbe Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH. (J. chem. Soc. [London.] 1945. 453—54. Juli. Huddersfield, England, Technical Coll.) LEHWALD. 2700

R. B. Woodward und R. H. Eastman, *Die Dimerisierung von 6-Methoxy-3,4-dihydronaphthalin*. Bei der Dehydrierung von 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthal-(1) mit wss. HBr nach LONG u. BURGER (C. 1943. I. 620.) entsteht nicht, wie jene Autoren angeben, 6-Methoxy-3,4-dihydronaphthalin (II), sondern 2-[6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthyl-(1)]-3,4-dihydro-6-methoxynaphthalin (I). I ist mit Perbenzoesäure auf eine Doppelbindung titrierbar, es entsteht das krist. 1,2-Epoxyd. Bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> bildet sich  $\beta$ -[2-Carboxy-5-methoxyphenyl]-propionsäure u. 6,6'-Dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-1,2'-binaphthyl, letzteres entsteht in besserer Ausbeute bei der CrO<sub>3</sub>-Oxydation von I. Die Dehydrierung von I mit S oder besser über Pd-Kohle gibt 6,6'-Dimethoxy-1,2'-binaphthyl (III), das auch



durch Kondensation der GRIGNARD-verb. von 2-Brom-6-methoxynaphthalin mit 6-Methoxy- $\alpha$ -tetralon zu 6.6'-Dimethoxy-3.4-dihydro-1.2'-binaphthyl u. Dehydrierung gewonnen wurde. Ein Mechanismus zur Bldg. von I wird erörtert. Analog vorst. kann auch das bei der  $Pb_3O_4$ /Essigsäure-Oxydation von 6-Methoxytetralin anfallende 6-Methoxy- $\alpha$ -tetralylacetat mit HBr zu I dimerisiert werden. Bei der alkal. Hydrolyse des vorst. Acetats entsteht überwiegend II, das ebenfalls mit HBr in I verwandelt werden kann. Bei der Entmethylierung von I entsteht eine Verb. mit rotem Na-Salz, wahrscheinlich 2-[6-Keto-2.3.4.6-tetrahydronaphthyl-(I)]-6-oxo-3.4-dihydronaphthalin. Die Entmethylierung des 1'.2'-Dihydroderiv. von I gibt die entsprechende 6.6'-Dioxyverbindung, analog II die entsprechende 6.6'-Dioxyverbindung (Spektr. s. Orig.).

Versuche: 6-Methoxy-1-acetoxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin,  $C_{13}H_{16}O_3$ , Kp.<sub>3</sub> 144—149°, durch 8 std. Zufügen von rotem  $Pb_3O_4$  zu 34,2 cm<sup>3</sup> 6-Methoxytetralin in Eisessig/Acetanhydrid, Gießen auf Eis u. Dest.; 5 g (Ausbeute). — 6-Methoxy- $\alpha$ -tetralol, Kp.<sub>16</sub> 175°, durch 17 std. Schütteln von 10 g 6-Methoxy- $\alpha$ -tetralon in A. über  $PtO_2$ ; 9,1 g. — I, ( $C_{11}H_{12}O$ )<sub>2</sub>, F. 75—77° (A.), a) durch 12 std. Schütteln von 3,25 g vorst. Verb. mit 46%ig. HBr; 1,9 g; b) analog aus 12,2 g des Acetats vorst. Verb.; 6 g. — 1.2-Epoxyd,  $C_{22}H_{24}O_2$ , F. 127—128,5°, durch 26 std. Stehen von 2,53 g I in Chlf. mit Perbenzoesäure; gelbe Nadeln aus A.; 0,8 g. — 6.6'-Dioxy-1.2.3.4.1'.2'.3'.4'-oktahydro-1.2'-binaphthyl,  $C_{20}H_{22}O_2$ , F. 187—190°, durch Zutropfen von 57%ig. HJ zu dem durch Hydrieren von 1,3 g I in Eisessig über  $PtO_2$  hergestellten fl. Dihydroderiv. von I ( $C_{22}H_{24}O_2$ ), Kochen u. Gießen in 1%ig.  $NaHSO_3$ ; Nadeln aus A.; 0,2 g. — 6.6'-Dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-1.2'-binaphthyl (IV),  $C_{22}H_{22}O_2$ , F. 108 bis 109°, a) durch 9 std. Oxydieren von 2,3 g I in Aceton u.  $NaHCO_3$  mit  $KMnO_4$  bei 0°, Abdampfen des Filtrats, erneute 3 std. Oxydation mit  $KMnO_4$ /Essigsäure, Vakuumabdampfen des Filtrats u. Ausäthern; Nadeln aus  $CH_3OH$ ; 0,02 g; b) durch 1 std. Zutropfen von  $CrO_3$  in Eisessig zu 0,9 g I in Eisessig unter Rühren, Abdampfen, Zufügen von Essigsäure u. Ausäthern; 0,15 g. Daneben bei a) aus dem  $MnO_2$ -Nd. der ersten Oxydation durch Extrahieren  $\beta$ -[2-Carboxy-5-methoxyphenyl]-propionsäure,  $C_{11}H_{12}O_5$ , F. 201,5—203°; Nadeln aus Essigsäure; 0,1 g. — 6.6'-Dimethoxy-1.2'-binaphthyl (III),  $C_{22}H_{18}O_2$ , F. 91—92°, Kp.<sub>3</sub> 255—260°, a) durch Erhitzen von 1,2 g I u. S auf 300° (2 Std.) u. Extrahieren mit verd. ss. Essigsäure, Abdampfen u. Ausziehen mit  $CH_3OH$ ; Nadeln aus Äthylacetat/ $CH_3OH$ ; 0,3 g; b) durch Dehydrieren von 4,2 g I mit 10%ig.  $PtO_2$  unter  $CO_2$  in 4 Std. bei 300°, Ausäthern u. Dest.; 1,95 g. — 6.6'-Dioxy-1.2'-binaphthyl,  $C_{20}H_{14}O_2$ , F. 187—188,5°, durch 20 Min. Zutropfen von 57%ig. HJ zu 0,8 vorst. Verb. in sd. Eisessig, Kochen u. Gießen in 1%ig.  $NaHSO_3$ ; gelbliche Nadeln aus Essigsäure; 0,4 g. — 6-Methoxy-2-bromnaphthalin, F. 105—106°, Kp.<sub>3</sub> 160—164°, durch 12 std. Kochen von 50 g 6-Brom- $\beta$ -naphthol in  $CH_3OH$  u.  $H_2SO_4$ ; Nadeln aus A.; 43 g. — 6.6'-Dimethoxy-3.4-dihydro-1.2'-binaphthyl,  $C_{22}H_{20}O_2$ , F. 126°, durch 8 std. Zutropfen von 7,11 g vorst. Verb. zu Mg-Ringen in Ae. unter  $N_2$  in der Hitze in Ggw. von  $J_2$  u. Äthylbromid, Einengen, Zufügen von Bzl., 48 std. Kochen unter Rühren, dann 24 Std. mit 4,3 g 6-Methoxy- $\alpha$ -tetralon, Zufügen von  $NH_4Cl$  u. Einengen der organ. Lsg.; Nadeln aus Bzl./ $CH_3OH$ ; 3 g; gibt bei der Dehydrierung mit  $PdO_2$  wie oben 80% III; bei der Hydrierung über  $PtO_2$  in Eisessig IV. — 6-Methoxy-3.4-dihydronaphthalin (II),  $C_{11}H_{12}O$ , Kp.<sub>2,5</sub> 107—111°, durch Hydrieren von 9 g 6-Methoxy- $\alpha$ -tetralon u. Dest.;  $n_D^{20}$  1,5825;  $D_4^{20}$  1,068; 3 g; gibt beim 12 std. Schütteln mit 46%ig. HBr I. (J. Amer. chem. Soc. 66. 674—79. Mai 1944. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Conserve Mem. Labor.)

LEHWALD. 2700

Buu-Hoi und Paul Cagniant,  $\beta$ -Alkoylnaphthylketone. Im Zusammenhang mit den Unters. über die ster. Hinderung bei PFIZINGER-Rkk. wurde eine Reihe neuer  $\beta$ -Alkoylnaphthylketone (I) synthetisiert. Es wurde gefunden, daß bei der Rk. von Fettsäurechloriden mit Naphthalin in Nitrobenzol in Ggw. von  $AlCl_3$  oder  $FeCl_3$  bei niedriger Temp. fast ausschließlich die entsprechenden I entstehen, die durch einfache Kristallisation in reinem Zustand erhalten werden können. Die  $\alpha$ -Isomeren entstehen dabei nur in unbedeutender Menge. — Durch Red. der I nach CLEMMENTSEN oder WOLF—KISHNER werden die bisher schwer zugänglichen  $\beta$ -Alkoylnaphthaline erhalten. Alle gewonnenen I sind fest, krist. gut aus A., geben leicht Semicarbazone (B) u. etwas schwerer die Oxime (C). In drei Diagrammen werden die F-Kurven der I, ihrer B u. C nach steigender C-Zahl der Seitenketten wiedergegeben; daraus ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen von LEE (Trans. Faraday Soc. 23. [1927.] 634.) das Abweichen der Deriv. des  $\beta$ -Valerylnaphthalins gegenüber den anderen Verb. zu ersehen; dies wird auf eine Diskontinuität der Schwingungsamplituden der 5 C-Seitenketten zurückgeführt.

Versuche: Die Fettsäuren (von MERCK oder aus der Malonsäuresynth.) wurden durch fraktionierte Dest. gereinigt u. durch Kochen mit SOCl<sub>2</sub> in Chlf.-Lsg. in die Säurechloride umgewandelt. — Die FRIEDEL-CRAFTS-Rk. wurde folgendermaßen ausgeführt: 0,1 g-Mol Naphthalin wird mit 0,1 g-Mol Säurechlorid in ca. 100 cm<sup>3</sup> trockenem Nitrobenzol gelöst, auf -5° bis 0° gekühlt u. nach u. nach mit 0,2 g-Mol feinpulverisiertem AlCl<sub>3</sub> unter starkem Rühren versetzt. Nach 24 Std. bei gewöhnlicher Temp. wird einige Min. lang evakuiert, mit Eis-HCl zersetzt, weiter aufgearbeitet u. aus 95%ig. A. umkristallisiert. — (A = naphthylketon) *β*-*Athyl*-A, Kp.<sub>13</sub> 176—177°, F. 60°; **B**, aus A. feine seidige Nadeln, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>, F. 202°. — *β*-*n*-*Propyl*-A, Kp.<sub>13</sub>(*g*) 186—187°, aus A. Kristalle von angenehmem Geruch in glänzenden Nadelbüscheln, F. 53°; **B**, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>, aus A. prismat. Nadeln, F. 185—186°. — *β*-*n*-*Butyl*-A, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O, Kp.<sub>13</sub> 191—192°, angenehmer Geruch, aus A. lange Nadeln, F. 34°; **B**, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>, aus heißem A. feine Nadeln, F. 210—211°; **C**, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ON, wie alle folgenden Oxime durch 12 std. Kochen einer alkohol. Lsg. des Ketons in Ggw. eines sehr großen Hydroxylaminhydrochlorid-überschusses u. eines geringeren Überschusses von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, aus A. glänzende Nadeln, F. 97°. — *β*-*n*-*Amyl*-A, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O, aus *n*-*Hexylsäurechlorid* (Kp.<sub>760</sub> 149—151°), Kp.<sub>12</sub> 201—203°, aus heißem A. feine glänzende lange Nadeln, F. 68°; **B**, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>, aus A. feine seidenglänzende Nadeln, F. ca. 153°; **C**, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>ON, aus A. glänzende Plättchen, F. 91°. — *β*-*n*-*Hexyl*-A, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O, Kp.<sub>13</sub> 214—216°, aus A. lange glänzende prismat. Nadeln, F. 60°; **B**, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub>, glänzende kräftige Prismen, F. 132°; **C**, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>ON, feine prismat. Kristalle, F. 74°. — *β*-*n*-*Heptyl*-A, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O, aus *Octylsäurechlorid* (Kp. 190—192°), Kp.<sub>13</sub> 228—230°, Kp.<sub>24</sub> 238—240°, aus A. prismat. Nadeln, zu glänzenden Plättchen vereint, F. 56°; **B**, C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>3</sub>, seidigglänzende Nadeln, F. 125°; **C**, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>ON, aus A. feine glänzende Nadeln, F. 76°. — *β*-*n*-*Octyl*-A, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O, aus *Nonylsäurechlorid* (Kp.<sub>20</sub> 98—102°), Kp.<sub>17</sub> 237—238°, aus A. glänzende prismat. Nadeln oder auch perlmutterglänzende Plättchen, F. 58°; **B**, C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>ON<sub>3</sub>, seidenglänzende Nadelbüschel, F. 112°; **C**, C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>ON, aus A. feine Nadeln, F. 79°. — *β*-*n*-*Nonyl*-A, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O, aus *Caprinsäurechlorid* (Kp.<sub>12</sub> 115°), Kp.<sub>15</sub> 247—248°, aus A. längliche Plättchen ähnlich krist. AgNO<sub>3</sub>, F. ca. 52°; **B**, C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>ON<sub>3</sub>, aus heißem A. konz. Nadelbüschel, F. 113°; **C**, C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>ON, seidige Nadeln aus A., F. 77°. — *β*-*n*-*Decyl*-A, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O, aus *Undecylsäurechlorid* (Kp.<sub>15</sub> 129—130°), Kp.<sub>19</sub> 258—260°, aus A. glänzende prismat. Nadeln, F. 48°; **B**, C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>ON<sub>3</sub>, aus A. glänzende Nadeln, F. 118°; **C**, C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>ON, seidige Nadeln, F. 75°. — *β*-*n*-*Undecyl*-A, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O, aus *Laurinsäurechlorid* (Kp.<sub>23</sub> 143—146°), Kp.<sub>17</sub> 265—266°, aus A. lange seidige Nadeln, F. 48°; **B**, C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>ON<sub>3</sub>, aus A. seidigglänzende prismat. Nadeln, F. 113°; **C**, C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>ON, aus A. seidige Nadelbüschel, F. 81,5°. — *β*-*n*-*Tridecyl*-A, C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O, aus *Myristinsäurechlorid* (Kp.<sub>15</sub> 168—170°), Kp.<sub>14</sub> 280—282°, aus A. seidigglänzende Nadeln, F. 54°; **B**, C<sub>25</sub>H<sub>37</sub>ON<sub>3</sub>, aus A. lange glänzende prismat. Nadeln, F. 104°; **C**, C<sub>24</sub>H<sub>35</sub>ON, feine seidige Nadeln aus A., F. 83°. — *β*-*n*-*Pentadecyl*-A, C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O, Kp.<sub>0,03</sub> 220°, aus A. feine prismat. Nadeln von fettiger Konsistenz, F. 56°; **B**, C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>ON<sub>3</sub>, aus A. filzige feine seidige Nadeln, F. 97°; **C**, C<sub>26</sub>H<sub>39</sub>ON, aus A. seidigglänzende Nadeln, F. 77°. — *β*-*n*-*Heptadecyl*-A, C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>O, fettige Substanz, Kp.<sub>0,03</sub> 235°, aus A. seidige Nadeln von fettiger Konsistenz, F. 66°; **B**, C<sub>29</sub>H<sub>45</sub>ON<sub>3</sub>, feine filzige seidige Nadeln aus A., F. 101°; **C**, C<sub>28</sub>H<sub>43</sub>ON, aus A. seidigglänzende Nadeln, F. ca. 85°; weder bei **B** noch bei **C** wurden Anzeichen einer ster. Hinderung durch die langen Ketten festgestellt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 307—13. April/Juni 1945. Paris, Ecole Polytechn., Labor. de Chim. Organ.) ROTTER. 2700

**David Craig**, Das *α*-Naphthylisocyanatderivat von *n*-Butylanilin. (Vgl. KHARASCH u. Mitarbeiter, C. 1941. I. 373.) *n*-Butylanilin u. *α*-Naphthylisocyanat reagieren in nahezu theoret. Ausbeute zu *N*-*n*-Butyl-*N*-phenyl-*N'*-*α*-naphthylharnstoff, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>, F. 97—98° (Hexan). (J. Amer. chem. Soc. 68. 716. April 1946. Akron, Ohio, B. F. Goodrich Co.) H.-E. TOUSSAINT. 2700

**Herbert H. Hodgson** und **David E. Hathway**, Zersetzungen von Diazoniumsalzen durch Natriumsulfid und -acetat. 2. Mitt. 3-Nitronaphthylamin-(1). (I. vgl. C. 1945. II. 245.) In Fortführung ihrer Unterss. über Zers. von Diazoniumsalzen wird von Vff. gefunden, daß bei der Zers. von 3-Nitronaphthalin-1-diazoniumchlorid durch Na-Acetat vorwiegend 3,3'-Dinitronaphthalin-1,2'-azonaphthol-(1), wenig 3,3'-Dinitronaphthalin-1,1'-azonaphthalin (1) u. Spuren von *β*-Nitronaphthalin entstehen, aber kein 3,3'-Dinitrodinaphthyl. Durch Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> findet dagegen ausschließlich Zers. zu **I** statt.

Versuche: 3,3'-Dinitronaphthalin-1,2'-azonaphthol-(1) C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, F. 125°, aus 4,7 g 3-Nitronaphthalin-1-diazoniumchlorid u. 50%ig. Überschuß wss. Na-



Acetatlg., Abfiltrieren des Nd., Behandeln mit Dampf u. Extrahieren des Rückstandes mit A., Aceton u. alkoh. KOH; rote Nadeln aus Toluol; 60% (Ausbeute); löst sich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blaugrün, nach Verdünnen rot; entsteht ferner aus diazotiertem 3-Nitronaphthylamin-(I) u. NaHCO<sub>3</sub> aus dem Wasserdampfdestillat 3-Nitronaphthalin, F. 79°; 0,02 g. — I, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, F. 315°, a) aus dem Extraktionsrückstand bei vorst. Verb. in geringer Menge; b) aus dem Diazoniumchlorid u. Na-Acetat, dann Zufügen von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> bei 0°, Stehen, Abfiltrieren (bei zu schnellem Abfiltrieren beweisen Explosionen beim Trocknen das Vorliegen von Diazosulfonat), 1 std. Kochen des Nd. in Eisessig, Filtrieren in der Hitze u. Kühlen; rotbraune Nadeln; 4,4 g bzw. 2 g; löst sich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blau, bei Verdünnen gelb; liefert bei red. Acetylierung 1,3-Diacetylnaphthylendiamin, F. 263°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 451—52. Juli. Huddersfield, England, Technical Coll.)

LEHWALD. 2700

**Roger Adams und A. A. Albert, Behinderte Drehung in Arylaminen.** 3. Mitt. *Darstellung und Auflösung von N-Succinyl-1-methylamino-2-methylnaphthalin und N-Succinyl-1-methylamino-4-chlor-2-methylnaphthalin.* (2. vgl. C. 1942. I. 3192.) Die Halbwertszeiten für die Racemisierung der rotationsbehinderten Arylamine, *N-Methyl-*(I), *N-Äthyl-N-succinylbrommesidin* (II), *5-Methoxy-4-[N-succinyl-N-methylamino]-1,3-dimethylbenzol* (III), *N-Succinyl-1-methylamino-2-methyl-*(IV) u. *N-Succinyl-1-methylamino-4-chlor-2-methylnaphthalin* (V) betragen in sd. Methylacetat in gleicher Reihenfolge 9, 28, 2,7, 5,7 u. 4,1 Stunden. Ein Vgl. der Zeiten zwischen IV u. V mit I u. II ergibt, daß die Einw. einer —CH<sub>2</sub>-Gruppe auf die Behinderung der Drehbarkeit geringer ist, als die einer CH<sub>3</sub>-Gruppe. I, II u. III entstehen nach früher beschriebenen Methoden (l. c.). Analog wird IV aus 1-Amino-2-methylnaphthalin durch Methylierung u. Succinylierung, V aus 1-Nitro-2-methylnaphthalin durch Red. mit SnCl<sub>2</sub> in alkoh. HCl zu 1-Amino-2-methyl-4-chlor-naphthalin, Methylierung u. Succinylierung dargestellt. Das 1-Äthylaminoderiv. von IV wurde ebenfalls dargestellt, bildete aber Salze, die für Auflösungsverss. ungeeignet sind.

Versuche (FF. korr.): 1-Nitro-2-methylnaphthalin (VI), durch Nitrierung von 2-Methylnaphthalin in Eisessig nach FIERZ—DAVID u. MANNHART (C. 1937. II. 4315). — 1-Amino-2-methylnaphthalin (VII), F. 30°, Kp.<sub>0,3</sub> 111—113°, durch Hydrierung vorst. Verb. in A. über RANEY-Ni bei 1—3 at. u. Dest.; 93% (Ausbeute). — 1-Methylamino-2-methylnaphthalin, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N, Kp.<sub>0,3</sub> 106—108°, aus vorst. Verb. + (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in W. durch Schütteln, Alkalisieren mit NH<sub>3</sub>, Ausäthern, Abdampfen, 6 std. Schütteln mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO · NaHSO<sub>3</sub> in W.; Filtrieren, Sättigen der äther. Schicht mit gesätt. NaHSO<sub>3</sub> u. Dest.; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,059; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,6321; 81%. — IV (Gemisch), C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, F. 109° (Bzl. + Bzn.), aus vorst. Verb. + Bernsteinäureanhydrid in Bzl. + wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch 8 std. Kochen, Verdünnen mit Ae., Ausziehen mit 5%ig. NaOH u. Ansäuern des Extraktes; 80%. Chininsalz (lBIA), C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N · C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 129,5°, federartige Kristalle aus Äthylacetat; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> —128° (in absol. A.). Chininsalz (lBdA), F. 99—100°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> —57° (in absol. A.). d-IV, F. 107—108°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +74° (in absol. A.). l-IV, F. 108° (weniger lösl.); [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> —75° (in absol. A.). — 1-Amino-4-chlor-2-methylnaphthalin, F. 65°, Kp.<sub>0,5</sub> 138—145°, aus VI in A. + konz. HCl + SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O in der Hitze, Kochen, Abfiltrieren des Sn-Komplexes, Zers. mit 50%ig. NaOH, Ausziehen mit Bzl. u. Dest.; graue Nadeln aus PAe.; 72%. — 1-Methylamino-4-chlor-naphthalin, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>NCl, F. 30°, Kp.<sub>0,5</sub> 136—137°, aus vorst. Verb. mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wie oben; 70%. — V (Gemisch), C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 167,5—168,5° (Bzl. + Bzn.), aus 10,3 g vorst. Verb. wie IV; 13,4 g. Chininsalz (lBdA), C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NCl · C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 117—119°, federartige Kristalle; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> —56° (in absol. A.). Chininsalz (lBIA), F. 111—113°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> —91° (absol. A.). d-V, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 115,5—116° (Bzl. + Bzn.); [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +56° (absol. A.). l-V, F. 163—167° (Erweichen bei 116°); [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> —36° (absol. A.). — 1-Äthylamino-2-methylnaphthalin, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N, Kp.<sub>0,3</sub> 108—109°, aus VII + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,032; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,6148; 75,6%. — N-Succinyl-1-äthylamino-2-methylnaphthalin, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N, F. 123° (Bzl. + PAe.), aus vorst. Verb. wie IV; 80%. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1475—78. Juni 1942. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

LEHWALD. 2700

**Buu-Hoi, N. N'-Diacylierte Derivate aromatischer Diamine; ein Beitrag zum Problem der Charakterisierung von Fettsäuren.** Nach KUNCKELL u. SCHNEIDER [1912] ruft das von ihnen hergestellte N. N'-Diacetyl-1,5-naphthylendiamin (II) auf der Haut sehr unangenehme, lange wirksame Schädigungen hervor, die sich jedoch bei Nachprüfung durch Vi. sowohl bei II-Herst. aus Acetylchlorid u. 1,5-Naphthylendiamin (I) in Pyridin, wie auch nach der Meth. der erwähnten Autoren nicht reprodu-

zieren ließen. Auch die beiden Prodd. *N.N'*-Bis-[chloracetyl]-1.5-naphthylendiamin (III) u. *N.N'*-Bis-[trichloracetyl]-1.5-naphthylendiamin (IV) sind auf der Haut un-  
schädlich, so daß die Angabe von KUNCKELL u. SCHNEIDER widerlegt erscheint. —  
Die Leichtigkeit, mit welcher sich I jedoch mit 2 Moll. Säurechlorid in Ggw. von  
Pyridin verbindet, führte zur Herst. einer Reihe der geläufigsten *N.N'*-Diacyl-1.5-  
naphthylendiamine; bei Feststellung ihrer physikal. Eig., bes. der FF., wurde  
gefunden, daß diese zur Charakterisierung der Fettsäuren dienen können (Zusammen-  
stellung weiterer Identifizierungsmethoden). Die Diacylierung verläuft in  
den meisten Fällen quantitativ, die Derivv. besitzen bemerkenswerte Neigung zur  
Kristallisation u. hohe FF.; außerdem unterscheiden sie sich sehr stark voneinander  
u. gehorchen folgenden Regeln: 1. Derivv. von Fettsäuren, die eine asym. Seiten-  
kette tragen, schm. viel niedriger als die mit gerader Seitenkette. 2. Fettsäure-  
derivv. mit Doppelbindungen schm. viel niedriger als gesättigte. 3. Derivv. ver-  
zweigter Fettsäuren, jedoch mit symm. Struktur (Isovalerian- oder Diäthylessig-  
säure) schm. viel höher als die Isomeren mit n. Kette. 4. Bei n. Fettsäuren mit  
gerader C-Atomzahl ist die Temp.-Funktion der FF. linear fallend mit dem C-Inter-  
vall. — Am F. wird ferner beobachtet, daß die sogenannte „reine“ natürliche  
*Cerotinsäure* wahrscheinlich ein Gemisch mehrerer „homöomorpher“ Arten im  
Sinne von URBAIN u. BONOT (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 4. [1937.] 1612) ist.  
Ferner ist die Änderung des F. vom Buttersäure- bis zum Octansäurederiv. gleich-  
falls ziemlich linear. Mit Ausnahme von II sind alle hergestellten Verb. in der  
Literatur noch nicht erwähnt. — Es werden zum Zwecke der Identifizierung der  
Fettsäuren weitere Diamide, u. zwar des *Benzidins* (Z), des *m*-(VI) u. *p*-Phenylen-  
*diamins* (VII), hergestellt. Die Derivv. entstehen in Ggw. von Pyridin gleichfalls  
leicht; die V-Derivv. schm. jedoch sehr schlecht u. meist unter vorheriger Zers., die  
VI-Derivv. sind zu stark lösl. u. besitzen für analyt. Zwecke zu tiefe FF.; es sind  
ferner auch keine Gesetzmäßigkeiten feststellbar. Hingegen bieten die VII-Derivv.  
bei etwas tieferen FF. die gleichen guten Möglichkeiten der Charakterisierung der  
Fettsäuren wie I. Auch hier zeigt das *Cerotinsäurederiv.* den gleichen anomal tiefen  
Schmelzpunkt. — Die Herstellungsmeth. mit Pyridin ist jene nach DE' CONO (Gazz.  
chim. ital. 47. [1917.] 129) u. E. P. 393 966 (C. 1933. II. 3348) überlegen.

Versuche (alle FF. im MAQUENNE-Block): *N.N'*-Diacyl-I [1.5-Naphthylen-  
diamin-I] (II), durch Lösen von I in Pyridin unter leichtem Erwärmen, Zutropfen  
der berechneten Menge Acetylchlorid unter starkem Rühren, schwerlösl. Pulver aus  
Essigsäure, F. > 360°; keine Einw. auf die Haut des Unterarmes. — *N.N'*-Bis-  
[chloracetyl]-I (III), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, wie vorher mit Chloracetylchlorid, schwach  
cremefarbene Blättchen, Verkohlung ohne Schm. bei ca. 350°. — *N.N'*-Bis-[tri-  
chloracetyl]-I (IV), C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, mit Trichloracetylchlorid, sehr schwer lösl.  
glänzende hellgelbe Plättchen, Zers. beim Erhitzen. — *N.N'*-Dipropionyl-I, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>  
O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, mit Propionylchlorid oder -anhydrid, schöne seidenglänzende sublimierbare  
Nadeln, F. 304°. — *N.N'*-Dibutryl-I, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, mikrokrist. Pulver, zu prismat.  
Nadeln sublimierbar, aus Essigsäure, F. 269°. — *N.N'*-Bis-[diäthylacetyl]-I,  
C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Diäthylessigsäurechlorid, feine glänzende, leicht sublimierbare  
Nadeln aus Amylalkohol, F. 325°. — *N.N'*-Diisovaleroyl-I, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, feine  
glänzende Nadeln aus Essigsäure, die zu kleinen Blättchen sublimieren, F. 303°. —  
*N.N'*-Bis-[trimethylacetyl]-I, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Pivalinsäurechlorid, aus Isoamyl-  
alkohol glänzende Plättchen, F. 305°. — *N.N'*-Bisvaleroyl-I, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, feine  
Blättchen, F. 267—268°. — *N.N'*-Dihexanoyl-I, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, schöne sublimierbare  
Nadeln aus Amylalkohol, F. 253°. — *N.N'*-Dioctanoyl-I, C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, wie vorher aus  
Amylalkohol, F. 237°. — *N.N'*-Didecanoyl-I, C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus sd. Amylalkohol  
prismat. leicht sublimierbare Nadeln, F. 227°. — *N.N'*-Dilauroyl-I, C<sub>34</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>,  
aus heißem Amylalkohol fast farbloses sublimierbares Pulver, F. 219°, sulfonierbar.  
— *N.N'*-Dimyristinoyl-I, C<sub>38</sub>H<sub>62</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Amylalkohol wie vorher, F. 217°, sulfoni-  
erbar. — *N.N'*-Dipalmitoyl-I, C<sub>42</sub>H<sub>70</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Amylalkohol sehr feine, fast farb-  
lose sublimierbare Kristalle, F. 215°. — *N.N'*-Distearoyl-I, C<sub>40</sub>H<sub>78</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Amyl-  
alkohol sehr feine helleremefarbene Kristalle, F. 213°. — *N.N'*-Dicerotoyl-I,  
C<sub>42</sub>H<sub>74</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, (*Cerotinsäure*, SCHERING-KAHLBAUM, F. 78,2°) amorphes Pulver durch  
Extraktion mit sd. Amylalkohol, F. 166°. — *N.N'*-Bis-[dihydrohydnocarpoyl]-I,  
C<sub>42</sub>H<sub>86</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Dihydrohydnocarpassäurechlorid, aus Amylalkohol Pulver, F. 210°. —  
*N.N'*-Bisoleyl-I, C<sub>46</sub>H<sub>76</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus heißem Amylalkohol prismat. Nadeln, F. 202°. —  
*N.N'*-Dipropionyl-VII (*p*-Phenylendiamin = VII), C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, durch Lösen von  
VII in einem Überschuß von Pyridin u. Zutropfen von Propionaldehyd, aus Eisessig  
feine glänzende Nadeln, F. 291°. — *N.N'*-Dibutryl-VII, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus verd. A.  
glänzende Nadeln, F. 229°. — *N.N'*-Diisovaleroyl-VII, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus verd.



Essigsäure feine sublimierbare Nadeln, F. 250°. — *N.N'*-*Bis*-[*trimethylacetyl*]-VII, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus sd. Amylalkohol seidenglänzende, leicht sublimierbare Nadeln, F. 280°. — *N.N'*-*Bis*hexanoyl-VII, C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus heißem Amylalkohol seidige Nadeln, F. 217°. — *N.N'*-*Bis*-[*diäthylacetyl*]-VII, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Amylalkohol seidenglänzende, sehr leicht sublimierbare Nadeln, F. 309°. — *N.N'*-*Bis*octanoyl-VII, C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Amylalkohol glänzende sublimierbare Nadeln, F. 208°. — *N.N'*-*Bis*decanoyl-VII, C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Amylalkohol mikrokrist. Pulver, zu Nadeln sublimierbar, F. 202°. — *N.N'*-*Bis*lauroyl-VII, C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Amylalkohol mikrokrist. Pulver, zu prismat. Nadeln sublimierbar, F. 192°. — *N.N'*-*Bis*myristinoyl-VII, C<sub>34</sub>H<sub>60</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Amylalkohol sublimierbare Nadeln, F. 186°. — *N.N'*-*Bis*palmitoyl-VII, F. 182°. — *N.N'*-*Bis*stearoyl-VII, F. 180°. — *N.N'*-*Bis*cerotoyl-VII, C<sub>38</sub>H<sub>108</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Amylalkohol amorphes oder mikrokrist. Pulver, F. 145°. — *N.N'*-*Bis*-[*dihydroxydnocarpoyl*]-VII, C<sub>38</sub>H<sub>64</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Amylalkohol cremefarbene Nadeln, F. 176°. — *N.N'*-*Bis*palmitoyl-VI (m-Phenylendiamin=VI), C<sub>38</sub>H<sub>68</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Amylalkohol Nadeln, F. 131°. — *N.N'*-*Bis*stearoyl-VI, C<sub>42</sub>H<sub>76</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus heißem Amylalkohol feine Kristalle, F. 129°. — *N.N'*-*Bis*cerotoyl-VI, C<sub>58</sub>H<sub>108</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Amylalkohol amorphes oder mikrokrist. Pulver, F. 108°. — *N.N'*-*Bis*lauroyl-VI, C<sub>38</sub>H<sub>51</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Amylalkohol prismat. schwachgefärbte Nadeln, F. 120°. — *N.N'*-*Bis*propionyl-VI, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus verd. Methanol cremefarbene feine Nadeln, F. 171°. — *N.N'*-*Bis*-[*diäthylacetyl*]-VI, C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus verd. A. seidige, filzige, gräuliche Nadeln, F. 168°. — *N.N'*-*Bis*-[*trimethylacetyl*]-VI, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus verd. A. seidige filzige Nadeln, F. 192°. — *N.N'*-*Bis*-[*dihydroxydnocarpoyl*]-VI, C<sub>38</sub>H<sub>64</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus heißem Amylalkohol feine cremefarbene Nadeln, F. 103°. — *N.N'*-*Bis*propionyl-V (Benzidin=V), C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Herst. wie oben, aus heißem Eisessig feine Kristalle, F. 320°. — *N.N'*-*Bis*butyryl-V, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Amylalkohol prismat. glänzende sublimierbare Nadeln, F. 312°. — *N.N'*-*Bis*isovaleroyl-V, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Essigsäure seidigglänzende sublimierbare Nadeln, F. 309°. — *N.N'*-*Bis*hexanoyl-V, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Amylalkohol mikrokrist., cremefarbenes Pulver, F. ca. 275° (Zers.). — *N.N'*-*Bis*-[*trimethylacetyl*]-V, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus sd. Amylalkohol sehr feine Kristalle, sublimierbar, F. 329°. — *N.N'*-*Bis*-[*diäthylacetyl*]-V, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Amylalkohol seidigglänzende, sehr leicht sublimierbare Nadeln, F. 280°. — *N.N'*-*Bis*-[*β*-methylnonoyl]-V, C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Amylalkohol feine glänzende Nadeln, F. ca. 225°. — *N.N'*-*Bis*lauroyl-V, C<sub>38</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Amylalkohol cremefarbenes Pulver, F. ca. 240° (Zers. unter vorherigem Schwarzwerden). — *N.N'*-*Bis*-[*dihydroxydnocarpoyl*]-V, C<sub>44</sub>H<sub>68</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, cremefarbenes Pulver, F. ca. 223° (Zers. unter vorherigem Schwarzwerden). — *N.N'*-*Bis*cerotoyl-V, C<sub>64</sub>H<sub>112</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, gelbliches amorphes Pulver, F. ca. 145° (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 587—93. Juli/Sept. 1945. Paris, École Polytechn., Labor de Chim. organ.)

ROTTER, 2700

Ernest H. Huntress, Karl Pfister und K. H. T. Pfister, *Fluorenone und Diphenensäuren*. 9. Mitt. *Darstellung von 1-Brom- und 4-Bromfluorenonen*. (8. vgl. C. 1939. II. 4474.) *1-Brom- u. 4-Bromfluorenon* sowie Deriv. werden in eindeutiger Weise dargestellt. Bei Rk. von 3-Bromphthalsäureanhydrid mit Bzl. bei Ggw. von AlCl<sub>3</sub> wird im Gegensatz zu STEPHENS (J. Amer. chem. Soc. [43. (1921.) 1950.] 1950.) *2-Benzoyl-3-bromphthalsäure* erhalten.

Versuche: *Fluorenon-1-carbonsäure*, F. 191—192°, durch Oxydation von Fluoranthen, aus verd. A. orangefarbene Nadeln; 55% (Ausbeute). — *Fluorenon-1-carbonsäureamid* (II), F. 226,5—227°, aus dem Säurechlorid (I) mit Überschuß von konz. NH<sub>3</sub> u. Kristallisation aus PAe., aus 95%ig. A. gelbe Nadeln; 95%. — *Fluorenonanil-1-carbonsäureamid*, C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, F. 184,7—185°, durch kurzes Erwärmen von I mit Anilin, gelbe Nadeln aus 95%ig. A. — *1-Aminofluorenon* (III) F. 118 bis 118,5°, durch Rk. von II mit KOBr-Lsg., Extrahieren mit sd. 6 n HCl u. Zers. des Hydrochlorides mit konz. NH<sub>3</sub>, gelbe Nadeln nach Vakuumsublimation bei 140—150°/2 mm u. Kristallisation aus verd. A.; 56%. — *1-Acetylaminofluorenon*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, F. 138—138,3°, aus III u. Essigsäureanhydrid bei kurzem Erhitzen mit wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gelbe Nadeln aus 95%ig. A.; 75%. — *1-Benzoylaminofluorenon*, C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, F. 149—149,8°, aus III u. Benzoylchlorid in Pyridin nach Verdünnen mit W., aus 95%ig. A. gelbe Nadeln; 95%. — *1-Chlorfluorenon*, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>OCl, F. 137 bis 137,8°, durch Diazotieren des Hydrochlorids von III mit NaNO<sub>2</sub> bei 10—15°, Rk. mit CuCl in 6 n HCl bei 100° u. Reinigung durch Dest. bei 2 mm nach Waschen mit 1 n NaOH, Extraktion mit Eisessig u. Verdünnen mit W., aus 95%ig. A. gelbe Nadeln; 40%. — *1-Bromfluorenon*, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>OBr, F. 134—134,3°, durch Diazotieren von III mit NaNO<sub>2</sub> in 40%ig. HBr, Rk. mit CuCl in 40%ig. HBr bei 100° u. Reinigung durch Vakuumdest. bei 2 mm nach Waschen mit 1 n NaOH, Extraktion mit

Ae. u. Fällen mit W., aus 95%ig. A. gelbe Nadeln; 42%. — *1-Jodfluorenon*, C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>OJ, F. 146,5—147°, durch Kochen des Diazoniumchlorids von III mit wss. KJ-Lsg. während 5 Min. bei 100° u. Reinigung nach mehrstd. Stehen durch Waschen mit Alkali u. Vakuumdest., aus 95%ig. A. gelbe Nadeln; 48%. — *1-Cyanfluorenon*, C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>ON, F. 174—175,5°, durch mehrstd. Stehen des Diazoniumchlorids von III in HCl mit wss. KCN u. übliche Reinigung, aus A.; 14%. Vorst. Verb. vom F. 177,2 bis 177,8° wird ebenso erhalten durch Rk. von Fluorenon-1-carbonsäureamid mit PCl<sub>5</sub> während 1,5 Std. bei 200°, aus verd. Essigsäure; 48%. *Säure*, F. 190—192°, durch Verseifen vorst. Nitrils mit heißer 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus 95%ig. A. orangefarbene Nadeln; 80%. — *Fluorenon-4-carbonsäure*, F. 220—221°, durch Erhitzen von Diphensäure mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> während 12 Min. bei 140° u. 1 std. Kochen nach Verd. mit W.; aus 50%ig. A. gelbe Nadeln; 82%. *Amid*, durch Rk. der Säure mit SOCl<sub>2</sub> u. anschließendem 1 std. Stehen des Säurechlorids mit konz. NH<sub>3</sub>, aus 95%ig. A. cremefarbene Nadeln. — *4-Aminofluorenon* (IV), F. 138—139°, aus vorst. Verb. u. KOBr in wss. KOH bei 0° u. 25 Min. Erhitzen bei 100° nach 2 std. Stehen, orangefarbene Nadeln; 74%. — *4-Bromfluorenon*, C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>OBr, F. 125—126°, durch Erhitzen des Diazoniumbromids von IV mit CuBr in 40%ig. HBr während 5—10 Min. bei 100°, Waschen mit 1n NaOH u. Vakuumdest. bei 2 mm, aus verd. Essigsäure oder 95%ig. A. gelbe Nadeln; 45%. — *2-Benzoyl-3-brombenzoesäure*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Br, F. 227—228°, aus 3-Bromphthalsäureanhydrid, Bzl. u. AlCl<sub>3</sub>, aus 50%ig. wss. Aceton. *Methylester*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Br, F. 136,7—137,5°, aus der Säure u. Diazomethan, farblose Prismen. *Chlorid*, F. 121—122°, aus der Säure u. PCl<sub>5</sub> in Benzol. *Amid*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NBr, F. 202 bis 202,5°, durch 6 std. Wälzen des Chlorids u. konz. NH<sub>3</sub> mit Quarzkugeln u. Verdünnen mit W., aus Toluol; 93%. — *2-Benzoyl-3-bromanilin*, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ONBr, F. 84,5—85,5°, aus dem Amid u. KOBr in wss. KOH. Reinigung über das Perchlorat u. Zers. mit verd. NH<sub>3</sub>, aus Ligroin (Kp. 60—90°) gelbliche Prismen; 46%. — *1-Bromfluorenon*, C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>OBr, F. 134,5—135°, durch Diazotieren von vorst. Verb. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit NaNO<sub>2</sub> bei 0° u. Zers. mit wss. NaOH, aus Ligroin (Kp. 60—90°) mit Norit citronengelbe Spieße. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2845—49. Dez. 1942. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) BACH. 2750

Louis A. Pinck und Guido E. Hilbert, *Die Dehydrierung von 9-Aminofluoren und Fluorenon durch ungesättigte Verbindungen. Eine Michael-Kondensation*. Aus früheren Verss. (C. 1946. I. 1707) kann geschlossen werden, daß in 9-Aminofluoren (I) das 9-H-Atom labiler ist als ein H-Atom der Aminogruppe u. in fl. NH<sub>3</sub> oder anderen alkal. Medien Dissoziation zum Fluorenylion u. H<sup>+</sup> erfolgt; ferner, daß die Äthylenbrücke in Dibiphenylenäthylen (II; 9,9'-Bifluorenylid) in ihrer Rk.-Fähigkeit etwa mit einer solchen in Nachbarstellung zu einer CO-Gruppe verglichen werden kann. Hieraus läßt sich für die Rk. von I u. II in fl. NH<sub>3</sub> der folgende Rk.-Mechanismus ableiten: Das dissoziierte I reagiert mit II zum labilen 1-Amino-tribiphenylenpropan (III; 9-[9'-Aminofluorenyl-(9'')]-9-[fluorenyl-(9'')]-fluoren), das an der Aminogruppe ein Proton abspaltet u. dann zu 9,9'-Bifluorenyl u. 9-Iminofluoren gespalten wird. Diese Dehydrierungsrk. an I durch die Äthylenverb., die eine MICHAEL-Kondensation einschließt, ist auch bei anderen 9-substituierten Fluorenen u. in anderen alkal. Medien möglich, wie eigene Verss. (vgl. J. Amer. chem. Soc. 54. [1932.] 710.) u. die in der Literatur bereits beschriebenen Rkk. von I mit Benzalfluoren, Indigo, Methylenblau u. Azobenzol zeigten. Diese u. unveröffentlichte Ergebnisse zeigen ferner, daß 9-Phenyl-, 9-Naphthyl-, 9-Carboäthoxy-, 9-Dimethylamino-, 9-Triphenylmethylfluoren mit II zu III-ähnlichen Verb. kondensierbar sind, deren Beständigkeit von der Negativität der Fluoroylgruppen u. von den Äthylenbindungen der Äddenden abhängig ist. Andere 9-substituierte Fluorene, wie 9-Methylamino-, 9-Äthylamino-, 9-Anilino-, 9-Methyl-, 9-Äthyl- u. 9-Benzylfluoren reagieren mit II zu instabilen Zwischenprodd., die eine intramol. Reduktions-Oxydationsrk. erleiden.

Versuche: *Fluorenon*-(9), F. 83°, a) durch 3 tägige Rk. von überschüssigem Fluorenon-(9) mit 0,9 g II in fl. NH<sub>3</sub> bei Raumtemp. u. Kühlen in fl. NH<sub>3</sub>; 0,40 g (Ausbeute); b) wie vorst. aus 0,45 g II in NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 0,16 g. — *9-Iminofluoren*, durch Rk. von 1-Hydrochlorid u. II in NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 100%. — *2,7-Dibromfluorenon*-(9), F. 205°, durch 1—2 Std. Rk. von 2 g 2,7-Dibromfluorenon-(9) u. 1 g Azobenzol in NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bei Raumtemp.; 1,78 g. Daneben 0,80 g *Hydrazobenzol*, F. 124°. Die Rk. geht auch in A./Piperidin. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2739—40. Dez. 1946. Beltsville, Md., U.S. Dep. of Agric., Bureau of Plant Ind., Soils and Agric. Engng.) LEHWALD. 2750

Charles K. Bradsher und Lennard J. Wissow, *Aromatische Cyclodehydratisierung*. 18. Mitt. *Phenanthrenderivate durch Cyclisierung von Ketonen*. (17. vgl.



C. 1945. II. 644.) Vff. zeigen, daß bei der zu Phenanthrenderivv. führenden Cyclodehydratisierung von Diphenyl-(2)-glykolen u. deren Derivv. Ketone als Zwischenprod. auftreten können. 1.2-Diphenyl-1-[4'-chlorbiphenyl-(2)]-2-phenoxyäthanol geht unter den Bedingungen der Cyclodehydratisierung zunächst in [4'-Chlorbiphenyl-(2)]-phenylbenzoylmethan (II) über, das isoliert u. zum Vgl. auch durch Red. von  $\alpha$ -[4'-Chlorbiphenyl-(2)]-benzoin (I) synthetisiert wurde. Erst mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder bei sehr langsamem Kochen mit HBr/Eisessig wird II zu 2-Chlor-9.10-diphenylphenanthren cyclisiert. Das chlorfreie Analogon von II — gewonnen aus  $\alpha$ -[Biphenyl-(2)]-benzoin (III) — erleidet den Phenanthrenringschluß wesentlich leichter als II. I u. III lassen sich glatt zu 9-Phenyl-9-benzoylfluoren bzw. dessen 2-Chlorderiv. cyclisieren. Auch hier erschwert jedoch das kernständige Cl in I den Ringschluß merklich. 2-Chlor-9.10-bis-[p-oxyphenyl]-phenanthren wurde nach der Glykoläthermeth. über 1.2-Bis-[p-anisyl]-1-[4'-chlorbiphenyl-(2)]-2-methoxyäthanol synthetisiert, ohne daß dabei ein keton. Zwischenprod. gefaßt werden konnte. — Die Rk.-Mechanismen werden diskutiert.

Versuche:  $\alpha$ -[4'-Chlorbiphenyl-(2)]-benzoin (I), C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>Cl, F. 145,5—146,5° (A.), aus 4'-Chlordiphenyl-(2)-MgJ u. Benzil in Ae. (3 Std. kochen); 33% (Ausbeute), bezogen auf Benzil. — [4'-Chlorbiphenyl-(2)]-phenylbenzoylmethan (II), C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>OCl, F. 127—128° (A.), a) durch 5minütiges Kochen von vorst. Verb. mit SnCl<sub>2</sub>, konz. HCl u. etwas NaJ in Eisessig, 77%; b) durch 3std. Kochen von 4'-Chlorbiphenyl-(2)-Li mit Desoxyphenyläther in Bzl. u. 2tägiges Kochen des rohen 1.2-Diphenyl-1-[4'-chlorbiphenyl-(2)]-2-phenoxyäthanol's mit Eisessig + 48%ig. HBr (1:1); 13%. — 2-Chlor-9.10-diphenylphenanthren, C<sub>26</sub>H<sub>17</sub>Cl, F. 208—209° (Eisessig), aus II a) durch 75std. Kochen mit Eisessig + 48%ig. HBr; 68%, oder b) mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Raumtemp. (1 Std.); 53%. — 2-Chlor-9-phenyl-9-benzoylfluoren, C<sub>26</sub>H<sub>17</sub>OCl, F. 164—165° (Eisessig), aus I a) durch 10minütiges Kochen mit 1 Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Eisessig; 73%, oder b) durch 12std. Kochen mit HBr/Eisessig (1:1); 52%. — 2-Chlor-9.10-bis-[p-oxyphenyl]-phenanthren, C<sub>26</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Cl, F. 276—278° (wss. A.), durch 14std. Kochen von 4'-Chlorbiphenyl-(2)-MgJ u. Anisoinmethyläther in Ae./Bzl. u. 144std. Kochen des Rk.-Prod. mit Eisessig/HBr (1:1); 13%; bei Unterbrechung des Kochens nach 48 Std. konnte kein krist. Prod. isoliert werden. —  $\alpha$ -[Biphenyl-(2)]-benzoin (III), C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, F. 149,5—150° (A.), aus Biphenyl-(2)-MgJ wie I (1/2 Std. kochen); 50%. — [Biphenyl-(2)]-phenylbenzoylmethan, C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O, F. 98—99° (A.), aus III wie II; 53,5%. — 9.10-Diphenylphenanthren, F. 234—236° (Eisessig), aus vorst. Verb. a) mit HBr/Eisessig (15 Std. kochen), 89%, oder b) mit Eisessig/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Raumtemp., 53%. — 9-Phenyl-9-benzoylfluoren, F. 169—170° (Eisessig), durch 1std. Kochen von III mit Eisessig/HBr; 63%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1094—96. 18/6. 1946. Durham, N. C., Duke Univ., Chem. Labor.) G. PRACEJUS. 2850

D. S. Tarbell und Yoshio Sato, *Synthese von Phenanthryl-(9)-methylchlorphenol und verwandten Verbindungen*. Um zu entscheiden, ob das Prod. A der therm. Zers. von 3.5-Dichlorsalicylsäurephenanthryl-(9)-methyläther (vgl. TARSELL u. WYSTRACH, C. 1945. I. 1239.) 2-[9-Methylphenanthryl-(10)]-4.6-dichlorphenol (III) oder 2-[Phenanthryl-(9)-methyl]-4.6-dichlorphenol (IV) sei, synthetisierten Vff. III u. IV auf eindeutige Weise. III wurde durch Cyclisierung des aus  $\alpha$ -Phenoxy-2-methoxy-3.5-dichlorpropiophenon u. Diphenyl-(2)-MgJ erhaltenen Carbinols (II) gewonnen (Meth. von BRADSHAW u. SCHNEIDER [1938.]), IV durch Red. u. Entmethylierung des Adduktes von Phenanthryl-(9)-MgBr an 2-Methoxy-3.5-dichlorbenzaldehyd. A erwies sich als ident. mit IV. Das überrascht, da eine n. Allylumlagerung unter Inversion III ergeben sollte. Wahrscheinlich ist die Ausbildg. eines akt. cycl. Komplexes, die der Inversion vorausgehen muß, hier ster. behindert. — Verss., III aus Äthyl-[2-methoxy-3.5-dichlorphenyl]-diphenyl-(2)-carbinol durch Dehydratisierung, Perphthalsäureoxydation u. HBr-katalysierte Cyclisierung darzustellen, führten nur zur Bldg. von 9-Äthyl-9-[2-oxy-3.5-dichlorphenyl]-fluoren. Ebenso scheiterten Verss., durch FRIEDEL-CRAFTS-Phenanthroylierung von 2.4-Dichloranisol oder durch FRIESSCHE Verschiebung von Phenanthren-9-carbonsäure-2'.4'-dichlorphenylester 9-[2-oxy-3.5-dichlorbenzoyl]-phenanthren u. durch dessen CLEMMENSEN-Red. IV zu gewinnen.

Versuche (FF. kor.) : 2-Oxy-3.5-dichlorpropiophenon (I), F. 116,5—117,5° (PAe.), durch FRIES-Umlagerung von 2.4-Dichlorphenylpropionat bei 155°; 90% (Ausbeute). Methyläther, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 37—38° (verd. CH<sub>3</sub>OH), aus dem Na-Salz u. Dimethylsulfat in Aceton; 80%. —  $\alpha$ -Brom-2-methoxy-3.5-dichlorpropiophenon, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br, F. 74—75,5° (CH<sub>3</sub>OH), aus 1-Methyläther u. Br<sub>2</sub> in Chlf. bei 40—50°;

67%. —  $\alpha$ -Phenoxy-2-methoxy-3.5-dichlorpropiofenon, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 45,5—46,5° (A.), aus vorst. Verb.; 57%. —  $\alpha$ -Phenoxyäthyl-[2-methoxy-3.5-dichlorphenyl]-diphenyl-(2)-carbinol (II), C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 205,5—207° (Bzl.), durch Zutropfen von 3,25 g vorst. Verb. in Bzl. zu einer aus 3,5 g 2-Joddiphenyl in Ae. bereiteten GRIGNARD-Lsg., Abdampfen des Ae. u. 1½ std. Erhitzen auf 100°; 1,35 g. — 2-[9-Methylphenanthryl-(10)]-4.6-dichlorphenol (III), C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>OCl<sub>2</sub>, F. 128—129° (verd. A.), durch 46 std. Kochen von 1,55 g vorst. Verb. (roh) mit 40%ig. HBr/Eisessig/Propionsäure/Acetanhydrid; 0,12 g. — Phenanthrenchinon (?), F. 200—202° (unkorr.), durch 18 std. Kochen von II mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Eisessig. — Äthyl-[2-oxy-3.5-dichlorphenyl]-diphenyl-(2)-carbinol, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 114,5—115,5° (Bzl./PAe.), aus I wie II; 49%. — Äthyl-[2-methoxy-3.5-dichlorphenyl]-diphenyl-(2)-carbinol, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 83—84° (PAe.), aus 3,7 g vorst. Verb. mit NaOH u. Dimethylsulfat; 2,4 g. — 9-Äthyl-9-[2-oxy-3.5-dichlorphenyl]-fluoren, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>OCl<sub>2</sub>, F. 99—100° (verd. A.), aus 2,4 g vorst. Verb. durch 1½ std. Erhitzen mit KHSO<sub>4</sub> auf 160°, Einw. von Monoperphthalsäure (1 Tag im Kühlschrank u. 4 Std. bei Raumtemp.) u. 45 std. Kochen mit 41%ig. HBr/Eisessig/Acetanhydrid; 0,34 g. — Acetylderiv., C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 143—144° (verd. CH<sub>3</sub>COOH). — Fluorenon, F. 83—83,5°, durch 18 std. Kochen von vorst. Verb. mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Eisessig. — 2-Methoxy-3.5-dichlorbenzaldehyd, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 87—88° (A.), aus 3.5-Dichlorsalicylaldehyd, wss. KOH u. Dimethylsulfat bei 30—40° (ca. 15 mal frisches Dimethylsulfat u. KOH zusetzen); 32%. Oxim, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>, F. 112,5—113,5° (A.). — Phenanthryl-(9)-[2-methoxy-3.5-dichlorphenyl]-carbinol, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 178—179° (PAe.), aus vorst. Verb. u. Phenanthryl-(9)-MgBr in Ae./Bzl. 37%. — 2-[Phenanthryl-(9)-methyl]-4.6-dichlorphenol (IV), F. 137,5—138,5° (A.), durch 4 std. Kochen von 1 g vorst. Verb. mit Jod u. rotem P in 90%ig. CH<sub>3</sub>COOH; 0,22 g. Methyläther, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>OCl<sub>2</sub>, F. 145 bis 146° (Bzl./PAe.), neben IV; 0,125 g. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1091—94. 18/6. 1946. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) G. PRACEJUS. 2850

J. W. Cornforth und Robert Robinson, *Versuche zur Synthese von den Sterinen verwandten Verbindungen*. 45. Mitt. (40. vgl. C. 1943. II. 2058.) Bei den weiteren Verss. zur Darst. des Steringrundgerüstes wurde 6-Methoxy-5-methyltetralon-(1) mit S zu 6-Methoxy-5-methylnaphthol-(1) dehydriert u. bei der anschließenden Red. mit Na/A. 5-Oxy-1-methyltetralon-(2) erhalten, das zu 5-Methoxy-1-methyltetralon-(2) (I) methyliert wurde. Das I. c. aus 1.6-Dioxynaphthalin hergestellte 5-Methoxytetralon-(2) (II) ergab bei der Methylierung mit CH<sub>3</sub>J/Na-Isopropylat 5-Methoxy-1.1-dimethyltetralon-(2) (III), bei der Methylierung in CH<sub>3</sub>OH ein Gemisch aus I, II u. III, das auf Grund seiner unterschiedlichen Rk.-Geschwindigkeit mit NaHSO<sub>3</sub> (II schnell, I langsam u. III nicht) getrennt werden konnte. Infolge seiner starken Acidität konnte I leicht durch NaNH<sub>2</sub> in Bzl. in das Na-Enolat verwandelt werden, das sich mit 4-Diäthylaminobutanon-(2)-methojodid zu 7-Keto-1-methoxy-13-methyl-5.6.7.9.10.13-hexahydrophenanthren (IV) kondensieren ließ. Dieses lieferte bei der schrittweisen Red. 7-Keto-1-methoxy-13-methyl-5.6.7.8.9.10.13.14-oktahydrophenanthren u. ein Epimerengemisch aus 7-Oxy-1-methoxy-13-methyl-5.6.7.8.9.10.13.14-oktahydrophenanthren (VI). Aus letzterem entstand durch Dehydrierung mit Se u. anschließender Methylierung Phenanthrol-(I). Bei der Entmethylierung von IV mit HJ/Essigsäure wurde 1-Oxy-7-keto-13-methyl-5.6.7.9.10.13-hexahydrophenanthren (VII) u. bei der Red. in neutraler Lsg. 1-Oxy-7-keto-13-methyl-5.6.7.8.9.10.13.14-oktahydrophenanthren erhalten, das über seine NaHSO<sub>3</sub>-Verb. isoliert wurde. Da hierbei kein weiteres Stereoisomeres festgestellt werden konnte, dürften die arom. Ringe cis-verknüpft sein. Bei der Red. des letzteren in Essigsäure entstand ein Epimerengemisch mit überwiegend 1.7-Dioxy-5.6.7.8.9.10.13.14-oktahydrophenanthren (V), dessen OH- u. angulare CH<sub>3</sub>-Gruppen ebenfalls cis stehen dürften. Damit gehört die Verb. zur n. u. nicht zur Epireihe. In ungenügender Ausbeute konnte V auch durch direkte Red. von VII u. durch Entmethylierung von VI gewonnen werden. Mit Acetanhydrid/Essigsäure/Na-Acetat konnte aus V das 7-Monoacetylderiv. hergestellt werden, das bei der Hydrierung über Pt in Essigsäure 3 Moll. H<sub>2</sub> aufnahm, anschließend mit CrO<sub>3</sub> oxydiert u. dann mit KOH, zur Umlagerung evtl. entstandenen cis- $\alpha$ -Dekalons, gekocht wurde. Als Endprod. wurde 7-Oxy-1-keto-13-methyltetradekahydrophenanthren erhalten. Bei einem Vers. ergab die Hydrierung von VII über Pt in geringer Menge ein neutrales Prod., das nach der CrO<sub>3</sub>-Oxydation u. anschließenden Behandlung mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin in ein Gemisch aus 2.4-Dinitrophenylhydrazonen überging, aus dem 1.7-Diketo-13-methyltetradekahydrophenanthrenbis-[2.4-dinitrophenylhydrazon](?) isoliert werden konnte.



Versuche: 6-Methoxy-5-methylnaphthol-(1), C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, F. 138—141°, Kp.<sub>0,2</sub> 180° (Badtemp.), durch Dehydrieren von 43 g 6-Methoxy-5-methyltetralon-(1) mit S u. erneute Dehydrierung der Neutralteile; Nadeln aus Bzl.; 26 g (Ausbeute). — 5-Oxy-1-methyltetralon-(2), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, F. 127—128°, durch langsames Zufügen von 10,5 g Na zu einer Suspension von 40 g vorst. Verb. in A. u. fl. NH<sub>3</sub>, Aufnehmen des Abdampfrückstandes in W. (beim Einleiten von CO<sub>2</sub> entsteht hier der Enoläther, F. 110°, aus PAe. Nadeln), Schütteln der mit HCl angesäuerten Lsg. mit Bzl. u. Zufügen von PAe.; aus Bzl. Blättchen; 28 g; gibt keine Bisulfitverbindung. — 5-Methoxy-1-methyltetralon-(2) (I), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 102°, a) durch Schütteln von 29,5 g vorst. Verb. mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaOH unter Erwärmen u. Isolieren über die Bisulfitverb.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5559; 17 g. Semicarbazon, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 188—190° (A.). Daneben beim Auswaschen der vorst. Bisulfitverb. mit Ae. 2,5-Dimethoxy-1-methylnaphthalin, F. 85° (A.) (bei der drittvorst. Rk. entstanden). b) Durch Zufügen von CH<sub>3</sub>J unter Eiskühlung zu 9,7 g II in NaOCH<sub>3</sub>-Lsg. unter N<sub>2</sub>, kurzes Kochen unter N<sub>2</sub>, Zufügen verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Abdampfen des CH<sub>3</sub>OH, Ausäthern, Zufügen von NaHSO<sub>3</sub>, Abdampfen, Filtrieren, 12std. Schütteln mit neuem NaHSO<sub>3</sub> u. Zers. der Additionsverb. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 3,65 g. Daneben aus dem Ae.-Auszug der Bisulfitverb. 5-Methoxy-1,1-dimethyltetralon-(2) (III), aus PAe. rhomb. Platten; 1 g. — 7-Keto-1-methoxy-13-methyl-5.6.7.9.10.13-hexahydrophenanthren (IV), C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 160—170°, F. 119—120°, durch Zufügen von 2,5 g I unter N<sub>2</sub> zu NaNH<sub>2</sub> in Bzl., Zutropfen von 4-Diäthylaminobutanon-(2)-methojodid in Isopropanol, 1/4std. Kochen, Behandeln mit 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Dest.; aus PAe. Prismen; 1,6 g. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, F. 239—242°, aus Dioxan/A. rote Prismen. — 7-Keto-1-methoxy-13-methyl-5.6.7.8.9.10.13.14-oktahydrophenanthren, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, F. 120 bis 121°, durch 20 Min. Hydrieren von 0,4 g IV in A. über PtO<sub>2</sub> bei 15°/1 at; aus Ae. Prismen; 0,3 g. — 7-Oxy-1-methoxy-13-methyl-5.6.7.8.9.10.13.14-oktahydrophenanthren (VI), C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, F. 110—112° (bei 105° Erweichen), durch Istd. Hydrieren von 2,5 g vorst. Verb. unter gleichen Bedingungen wie IV; aus PAe. Nadeln; 2 g. Daneben 0,35 g des Epimeren vom F. 104—105°. — Phenanthrol-(1), C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O, F. 152—153°, durch 8std. Erhitzen von 1 g vorst. Verb. u. 1,5 g Se auf 300—310°, Dest. bei 190° (Badtemp.)/0,02 mm, Istd. Kochen mit HJ (D. 1,7)/Essigsäure u. Sublimieren der phenol. Teile; aus PAe. federartige Nadeln; entwickelt beim Erwärmen mit KOH in Chlf./A. eine blaugrüne Färbung, die beim Verdünnen mit W. grün in das Chlf. geht; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. orangefarben. Pikrat, F. 178—180°, aus wss. A. rote Nadeln. — 1-Oxy-7-keto-13-methyl-5.6.7.9.10.13-hexahydrophenanthren (VII), C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, F. 208—210° (bei 200° Verfärben; Bzl.), durch 1/2std. Kochen von 1,2 g IV mit HJ/Essigsäure u. Gießen in W., erneute Entmethylierung der phenol. Fraktion in gleicher Weise u. Sublimation bei 160—200°/0,1 mm; 810 mg. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 245° (Zers.), aus wss. A. rote Nadeln. — 1-Oxy-7-keto-13-methyl-5.6.7.8.9.10.13.14-oktahydrophenanthren, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, F. 190—191°, durch 1/4std. Hydrieren von 0,59 g VII in A. über PtO<sub>2</sub> bei 15°/1 at, Isolieren über das Bisulfit u. Sublimieren bei 160°/0,02 mm; aus Bzl. Prismen; 200 mg. — 1,7-Dioxy-13-methyl-5.6.7.8.9.10.13.14-oktahydrophenanthren (V), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, F. 170—171°, a) durch Istd. Hydrieren von 0,6 g vorst. Verb. in Essigsäure über Pt; aus Bzl. Prismen; 0,4 g; b) durch Hydrieren von VII in Essigsäure wie vorst.; c) durch Demethylieren von VI wie vorstehend. 7-Acetylderiv., C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, F. 196—197°, durch Istd. Kochen von 0,48 g V in Acetanhydrid/Na-Acetat/Essigsäure; aus Essigsäure Prismen; 0,36 g. — 7-Oxy-1-keto-13-methyltridekahydrophenanthren, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, durch 18std. Hydrieren von 360 mg des vorst. Acetylderiv. in Essigsäure über PtO<sub>2</sub> bei 40°/1 at, Ausäthern u. 36std. Oxydieren des äther. Rückstandes mit CrO<sub>3</sub>/Essigsäure, Ausäthern, Istd. Kochen des Rückstandes mit n. alkoh. KOH u. Dest. bei 180° (Bad)/0,05 mm; 100 mg. Semicarbazon, C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 244° (Zers.), aus Isobutanol Prismen. — 1,7-Diketo-13-methyltridekahydrophenanthren-bis-[2,4-dinitrophenylhydrazon] (?), C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>N<sub>8</sub>, F. 255—256° (Zers.), durch Hydrieren von VII über PtO<sub>2</sub> in Essigsäure in 18 Std., bei 15°/1 at, 36std. Oxydieren der neutralen Fraktion mit CrO<sub>3</sub>/Essigsäure u. Behandeln mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin; aus Dimethylformamid gelbe Blättchen; 2 mg. Daneben V. (J. chem. Soc. [London] 1946. 676—79. Aug. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.) LEHWALD. 2850

Milton Orchin, *Aromatische Cyclodehydrierung*. 3. Mitt. *Versuche mit 2-Äthylbiphenyl*. (2. vgl. C. 1946. II. 794.) 2-Äthylbiphenyl (I) wurde in Dampfphase der Einw. von Pd-Tierkohle ausgesetzt. Dabei entstanden Fluoren (II), 9-Methylfluoren (III) u. Phenanthren (IV). Die gleichen Verb. wurden auch bei Einsatz von 2-Äthyltetrahydrobiphenyl erhalten. Da auch bei der Dehydrierung von III die Verb. II

u. IV festgestellt werden konnten, nimmt Vf. an, daß III bei der cyclisierenden Dehydrierung von I als Zwischenprod. entsteht.

Versuche: 1-Äthyl-2-phenylcyclohexanol, Kp.<sub>5-6</sub> 120—121°; aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr u. 2-Phenylcyclohexanon in Bzl.-Ae-Gemisch; 85% (Ausbeute). — 2-Äthyltetrahydrobiphenyl (V), C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>, Kp.<sub>3-4</sub> 93—93,5°, aus vorst. Verb. durch 3 $\frac{1}{2}$  std. Kochen mit 90%ig. Ameisensäure, Fl., D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,961; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5417; 71%. — 2-Äthylbiphenyl, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>, Kp.<sub>2-3</sub> 93—94°, aus V durch 1 $\frac{1}{2}$  std. Erhitzen mit S auf 210—240°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5808; 42%. — 9-Methylfluoren, F. 45—45,8°, aus Fluoren u. CH<sub>3</sub>MgJ. — Dehydrierung von 4,5 g I bei 475—480° ergab ein Gemisch von im UV stark fluoreszierenden Verbindungen. Nach chromatograph. Trennung über eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule konnten 0,59 g I, 1,04 g II, 0,2 g IV u. 0,61 g III isoliert werden. Durch Dehydrierung von 9,5 g V bei 490° konnten 3,8 g I, 2,5 g II, 1,0 g IV u. 0,2 g III gewonnen werden. Nach Dehydrierung von 1,5 g III wurden aus dem Rk.-Gemisch 0,38 g II u. 0,47 g IV abgetrennt. Die UV-Absorptionsspektren von II u. III werden angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 68. 571—72. April 1946. Pittsburgh, Pa., Bureau of Mines, Central Exp. Station.) S. BRANDT. 2950

Milton Orchin und Robert A. Friedel, *Aromatische Cyclodehydrierung*. 4. Mitt. *Untersuchungen in der Dinaphthylreihe*. (3. vgl. vorst. Ref.; 5. vgl. C. 1948. II. 392.) 1.1'-Dinaphthyl (I) wurde am Pd-Katalysator zu Perylen dehydriert. Bei dem Vers., durch Dehydrierung von 2.2'.7.7'-Tetramethyl-1.1'-dinaphthyl (II) Coronen darzustellen, wurde eine Verb. erhalten, deren UV-Absorptionsspekt., F. u. Analyse mit den entspr. Daten des *Anthanthrens* übereinstimmen.

Versuche: 1.1'-Dinaphthyl, F. 145,0—147,0°, bei langsamem Erwärmen sowie beim Erhitzen der erstarrten Schmelze 159,5—160,5°; aus 1-Naphthyl-MgBr u. CuCl. — Perylen, F. 270°, durch Dehydrierung von I mit Pd-Kohle bei 490°; 10% (Ausbeute). — Trinitrobenzol-Komplex, C<sub>26</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, F. 248,0—249,0°; aus Bzl. ziegelrote Nadeln. — Anthanthren, C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>, F. 255—257° (Zers.), aus dem durch Dehydrierung von II erhaltenen Rohprod. nach Umkristallisation. Adsorption an *Aluminium-Supercel* u. Reinigung über den Trinitrobenzolkomplex. symm.-Trinitrobenzolkomplex, F. 250—253°; aus Bzl. tiefrote Nadeln. (J. Amer. chem. Soc. 68. 573—74. April 1946.) S. BRANDT. 2950

Charles L. Thomas, *Bicyclo-[2.2.1]-heptan* und *Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)*. *Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)* (I) entsteht durch Diensynth. bei 200° u. 120 at aus Äthylen u. techn. Dicyclopentadien, das wahrscheinlich unter den Rk.-Bedingungen zum Cyclopentadien depolymerisiert wird. Hydrierung von I mit einem Ni-Katalysator führt zum *Bicyclo-[2.2.1]-heptan* (II) neben geringen Mengen *Methylcyclohexan*. Von Mischungen aus 2.2.4-Trimethylpentan, n-Heptan u. I bzw. II wurden nach der A. S. T. M.-Meth. Octanzahlen bestimmt.

Versuche: *Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)* (I), F. 46°, Kp. 96,1°; 46% (Ausbeute). — *Bicyclo-[2.2.1]-heptan* (II), F. 86—87°, Kp. 105,3—105,5°; 90%. (Ind. Engng. Chem., ind Edit. 36. 310—11. April 1944. Riverside, Ill., Universal Oil Prod. Co.) KORBANKA. 2950

Werner Herz, *Dienreaktion einiger Furane*. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von VAN CAMPEN u. JOHNSON (J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 430.) reagiert unter den Bedingungen der DIELS-ALDER-Kondensation Maleinsäureanhydrid (I) nicht mit Furylacrolein, Furylacrylsäure u. 2-[β-Nitrovinyl]-furan. β-[Furyl-(2)]-propionsäure (IV) gibt mit I [β-(Furyl-(2))-propionsäure]-maleinsäureanhydrid (II), ihre Äthylester mit I dagegen das n. DIELS-ALDER-Addukt, 3-[β-Carbäthoxyäthyl]-3.6-endoxy-1.2.3.6-tetrahydro-o-phthalsäureanhydrid (III). — II, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, F. 96°, durch 2std. Kochen von 11 g I u. 13 g IV in Ae. unter gelegentlichem Schütteln; Nadeln aus Aceton/Bzl.; 11 g (Ausbeute). — III, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, F. 90°, durch Kochen von 9 g IV-Äthylester u. 4 g I in Ae.; Nadeln aus Aceton/Ligroin; 9 g. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2732. Dez. 1946. Boulder, Colorado, Univ.) LEHWALD. 3061

W. N. Haworth, W. G. M. Jones und L. F. Wiggins, *Die Überführung der Saccharose in Furanverbindungen*. 2. Mitt. *Einige 2.5-disubstituierte Tetrahydrofurane und ihre Produkte durch Ringspaltung*. (1. vgl. C. 1946. II. 1062.) 5-Oxymethylfurfural (I) aus Saccharose wurde über RANEY-Ni zu 2.5-Bis-[oxymethyl]-tetrahydrofuran (II) hydriert, das ein fl. Bis-[acetoxymethyl]-deriv. (III) bildete und als Bis-[3.5-Dinitrobenzoat] identifiziert wurde. Oxydation von II, mit dem Ziel, Tetrahydrofuran-dicarbonsäure-(3.5) (VII) darzustellen, führte mit CrO<sub>3</sub> zum voll-



ständigen Abbau, mit HNO<sub>3</sub> zu *Bernstein-* u. *Oxalsäure*. Behandlung von III mit Acetanhydrid + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewirkte nur eine 10%ig. Spaltung unter Bldg. von 1.2.5.6-Tetraacetoxyhexan (IV), aus dem durch Deacetylierung nach ZEMPLEN die entsprechende Tetraoxyverb. gewonnen wurde. Behandlung von IV mit HBr-Eisessig ergab 2.5-Dibrom-1.6-diacetoxyhexan u. als Nebenprod. 2-Brom-1.5.6-triacetoxyhexan. Durch alkal. Ag<sub>2</sub>O wurde I in die entsprechende Carbonsäure übergeführt, deren RANEY-Hydrierung harzige Prodd. ergab, aus denen durch alkoh. HCl 5-[Oxymethyl]-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-äthylester (V) isoliert u. nach Verseifung als Amid charakterisiert werden konnte (läßt sich besser durch Hydrierung von 5-[Oxymethyl]-furan-carbonsäure-(2)-äthylester darstellen). Nach den üblichen Methoden ließen sich hieraus die 5-[Acetoxymethyl]- (VI) u. 5-[Chlormethyl]-Verb. gewinnen. VI spaltete in Ggw. von Acetanhydrid, Essigsäure u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 2.5.6-Triacetoxyhexansäureäthylester. 5-[Oxymethyl]-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2) wurde durch HNO<sub>3</sub> zu 60% zu *cis*-Tetrahydrofuran-diacarbonsäure-(2.5) (VII) oxidiert, während die direkte katalyt. Hydrierung der entsprechenden Furandiacarbonsäure nur unvollkommen gelang. Durch HBr + Eisessig entstand aus VII bei 125° u. Druck *meso*-2.5-Dibromadipinsäure, aus der durch Hydrierung über RANEY-Ni Adipinsäure gebildet wurde. Als stabile Verb. reagierte VII nicht mit HNO<sub>3</sub> bei 95° oder mit rauchender HCl unter Druck, läßt sich aber mit methanol. HCl verestern und kann dann nicht durch acetolysierende Reagentien gespalten werden.

Versuche: 2.5-Bis-[oxymethyl]-tetrahydrofuran (II), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>0,07</sub> 120° (Bad), durch 6std. Hydrierung von I in Ae. über RANEY-Ni bei 130°/75 at; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4760. Bis-[3.5-dinitrobenzolat], C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>13</sub>N<sub>4</sub>, F. 173°. — 2.5-Bis-[acetoxymethyl]-deriv. (III), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, Kp.<sub>0,015</sub> 115° (Bad); n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4515. — 1.2.5.6-Tetraacetoxyhexan (IV), C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>, F. 78° (Ae. + PAe.), durch 24std. Rk. von III in Acetanhydrid + wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Gießen auf Eis, Neutralisieren mit Bicarbonat, Ausäthern u. Rektifikation; 10,2% (Ausbeute). — 1.2.5.6-Tetraoxyhexan, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, F. 98° (Essigester + A.). — 2.5-Dibrom-1.6-diacetoxyhexan, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,08</sub> 145° (Bad), durch Sättigung von 4,4 g IV in Eisessig mit HBr, 2std. Erhitzen im Einschlußrohr auf 125°, Gießen auf Eis, Ausäthern u. Dest., gelbe Fl.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4957; 3,7 g. — 2-Brom-1.5.6-triacetoxyhexan, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>Br, Kp.<sub>0,008</sub> 105° (Bad), bei vorst. Rektifikation; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4806; 1,2 g. — Oxydation von II in HNO<sub>3</sub> (D. 1,15) bei 100° (1 Std.) ergibt Oxalsäure u. Bernsteinäure. — 5-[Oxymethyl]-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-äthylester (V), C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,02</sub> 85° (Bad), a) durch 10std. Hydrieren von 5 g 5-Oxymethylfuran-carbonsäure-(2) in W. über RANEY-Ni bei 165°/60 at u. Auskochen mit 2% HCl enthaltendem A.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4540; 3,58 g. b) Durch 7std. Hydrieren von 35 g des 5-[Oxymethyl]-furan-carbonsäure-(2)-äthylesters über RANEY-Ni in Essigester bei 140°/130 at; 29 g. — 5-[Chlormethyl]-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-äthylester, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>0,023</sub> 82° (Bad), aus 2 g vorst. Verb. in Pyridin mit SOCl<sub>2</sub> bei 0°, Kochen, Ausäthern u. Dest.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4585; 0,75 g. — 5-[Acetoxymethyl]-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-äthylester (VI), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>0,03</sub> 115° (Bad); n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4453; 80%. VIII-Amid, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, F. 99° (Aceton). — 5-[Oxymethyl]-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2) (VIII), C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus VI mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Zufügen von Ba<sup>++</sup> u. Extraktion mit Chloroform. — 2.5.6-Triacetylhexansäureäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>, Kp.<sub>0,05</sub> 150° (Bad), aus 0,5 (Mol) g V mit Acetanhydrid, Essigsäure u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0° u. Stehen; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4434; 0,4 g. Daneben bei der Dest. 0,12 g; VI. — *cis*-Tetrahydrofuran-diacarbonsäure-(2.5) (VII), F. 126—127° (PAe.), aus 5,5 g VIII u. HNO<sub>3</sub> (D. 1,42) bei 80°; 60%. — Furandiacarbonsäure-(2.5), F. 342°, durch 36std. Kochen von K-Hydrosaccharat mit 60%ig. HBr; 56%. Dimethylester, F. 110° (CH<sub>3</sub>OH). — Tetrahydrofuran-diacarbonsäure-(2.5)-dimethylester, Kp.<sub>0,04</sub> 110—130°, durch 8std. Hydrieren von 10 g vorst. Verb. über RANEY-Ni bei 235°/135 at u. Auskochen mit CH<sub>3</sub>OH + 2% HCl; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4505; 2,6 g; gibt bei 2std. Erwärmen mit Ba(OH)<sub>2</sub> u. Neutralisation mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wenig VII. VII-Dimethylester, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>0,03</sub> 90° (Bad.), aus VII mit CH<sub>3</sub>OH + HCl; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,455; wird bei Stehen mit Acetanhydrid, Essigsäure + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht verändert. VII-Diamid, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 189° (Aceton + Methanol). — *meso*-2.5-Dibromadipinsäure, F. 192—194° (Ameisensäure), aus VII, Eisessig u. HBr bei 0° u. 12std. Erhitzen bei 125° (Bombenrohr); 60%; liefert bei Hydrierung über RANEY-Ni bei 125°/90 at Adipinsäure. (J. chem. Soc. [London] 1945. 1—4. Jan./April.)

LEHWALD. 3061

Henry Gilman und S. Avakian, *Dibenzofuran*. 24. Mitt. *Einige Dialkylamino-derivate*. (23. vgl. C. 1946. II. 802.) Vff. synthetisieren mehrere  $\gamma$ -Diäthylamino-propylaminodibenzofurane, die außer der bas. Seitenkette noch einen oder zwei

Substituenten, Br, J oder CH<sub>3</sub>O— enthielten u. untersuchten ihre Antimalaria-wirksamkeit. Die Strukturen des 2-Methoxy-3-aminodibenzofurans u. des 1-Amino-3,4-dimethoxydibenzofurans wurden durch Überführung in 2-Methoxy-3-bromdibenzofuran u. 1-Brom-3,4-dimethoxydibenzofuran gesichert.

Versuche: 3-γ-Diäthylaminopropylamino-6-joddibenzofuran, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>2</sub>J, Kp.<sub>0,5</sub> 290—295°, aus 3-Amino-6-joddibenzofuran u. γ-Diäthylaminopropylchlorid-hydrochlorid (I) bei 160—165° in 3½ Std.; gelbe Fl.; 68,1% (Ausbeute). — 3-Aminodibenzofuran, durch Red. von 3-Nitrodibenzofuran; 91%. 3-γ-Diäthylaminopropylaminodibenzofuran, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,5</sub> 260—261°, aus 3-Aminodibenzofuran u. I bei 165° in 3 Std.; hellgelbes Öl; 61,7%. — 2-Brom-3-γ-diäthylaminopropylaminodibenzofuran, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>2</sub>Br, Kp.<sub><0,5</sub> 190—195°, aus 2-Brom-3-aminodibenzofuran (II) u. I bei 150—155° in 3½ Std.; 40%; oder durch 24 std. Kochen von II mit γ-Diäthylaminopropylchlorid (III) u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Propanollsg.; 6,6% gelbes Öl mit grüner Fluorescenz. — 2-Nitro-3-oxydibenzofuran, C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, F. 162—163°, durch Diazotierung von 2-Nitro-3-aminodibenzofuran (IV) u. Verköchen mit CuSO<sub>4</sub>; 52,4%. — 2-Nitro-3-joddibenzofuran, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NJ, F. 189—189,5°, aus IV über das Diazoniumsalz; 56%. — 2-Nitro-3-[4-methoxyphenylamino]-dibenzofuran, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 173—174°, durch 12 std. Erhitzen vorst. Verb. mit Acetyl-p-anisidin, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Kupferbronze u. Hydrolyse des so entstandenen Acetylderiv. mit alkoh. KOH; aus A. Nadeln; 89%. — 2,7-Bis-[γ-diäthylaminopropylamino]-dibenzofuran, C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>ON<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 285—290°, aus 2,7-Diaminodibenzofuran u. I durch 3 std. Erhitzen auf 160 bis 165° unter N<sub>2</sub>; gelbes, fluoreszierendes Öl; 66,8%. — 2,8-Bis-[γ-diäthylaminopropylamino]-dibenzofuran, C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>ON<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 240—245°, aus 2,8-Diaminodibenzofuran, III u. Na-Acetat durch 24 std. Kochen in Propanol; röthliches Öl; 54,1%. — 2-Bromdibenzofuran, F. 108—109°, aus Dibenzofuran u. Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> unter Bestrahlung mit einer Hg-Dampfampe; 51%. — 2-γ-Diäthylaminopropylaminodibenzofuran, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 185—190°, aus 2-Aminodibenzofuran u. III durch 18 std. Kochen mit Na-Acetat in Propanol; röthliches Öl; 64%. — 2-Acetaminodibenzofuran, F. 240—241°, durch Bromieren von 2-Acetaminodibenzofuran in Chlf. bei Zimmertemp.; 36%. — 2-γ-Diäthylaminopropylamino-3-bromdibenzofuran, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>2</sub>Br, Kp.<sub><0,5</sub> 200—210°, aus 2-Amino-3-bromdibenzofuran u. I bei 166—170° in 3 Std.; röthliches fluoreszierendes Öl; 30%. — 2-Methoxy-3-nitrodibenzofuran, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, F. 186—186,5°, aus 2-Methoxydibenzofuran u. rauchender HNO<sub>3</sub> in Eisessig; 73%. — 2-Methoxy-3-aminodibenzofuran (V), C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, F. 92 bis 92,5°, aus vorst. Verb. mit SnCl<sub>2</sub> in konz. HCl; 87%. — 2-Methoxy-3-bromdibenzofuran, F. 172°, aus V durch Diazotieren u. Umsetzung mit CuBr. — 2-Methoxy-3-γ-diäthylaminopropylaminodibenzofuran, C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 210—213°, aus V u. III bei 150—155° in 3 Std.; gelbes Öl; 71%. — 1-Amino-2-methoxydibenzofuran, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, F. 92,5°, aus der GRIGNARDverb. des 1-Brom-2-methoxydibenzofurans u. α-Methylhydroxylamin, 68%. — 1-γ-Diäthylaminopropylamino-2-methoxydibenzofuran, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 205—207°, aus vorst. Verb. u. I; gelbes fluoreszierendes Öl; 80%. — 4-Aminodibenzofuran, aus Dibenzofuryllithium u. α-Methylhydroxylamin. — 4-γ-Diäthylaminopropylaminodibenzofuran, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,5</sub> 210—213°, aus vorst. Verb. u. III bei 145—150° in 3 Std.; schwach gelbes Öl; 82%. — 1-Brom-4-γ-diäthylaminopropylaminodibenzofuran, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>2</sub>Br, Kp.<sub><0,1</sub> 212 bis 215°, durch 3 std. Erhitzen von 1-Brom-4-aminodibenzofuran mit I auf 160 bis 165°; schwach gelbes Öl mit grüner Fluorescenz, 40%. — 1-Nitro-4-methoxydibenzofuran, F. 153,5—154°, aus 4-Methoxydibenzofuran mit rauchender HNO<sub>3</sub> in Eisessig bei 18—20°; 53%. — 1-Amino-4-methoxydibenzofuran, F. 103—104°, durch Red. vorst. Verb. mit SnCl<sub>2</sub> in Essigsäure + HCl; 92%. — 1-γ-Diäthylaminopropylamino-4-methoxydibenzofuran, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 211—215°, aus vorst. Verb. u. I; gelbes Öl; 80%. — 1-Brom-3-γ-diäthylaminopropylamino-4-methoxydibenzofuran, C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, Kp.<sub>0,1</sub> 245—250°, aus 1-Brom-3-amino-4-methoxydibenzofuran u. I bei 160—165°; dunkelrotes Öl; 25,8%. — 3-γ-Diäthylaminopropylamino-4-methoxydibenzofuran, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,3</sub> 231—234°, aus 3-Amino-4-methoxydibenzofuran u. I bei 150—155°; rotes Öl; 50%. — 1-Nitro-3,4-dimethoxydibenzofuran, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N, F. 146—147°, aus 3,4-Dimethoxydibenzofuran mit rauchender HNO<sub>3</sub> in Eisessig; 96%. — 1-Amino-3,4-dimethoxydibenzofuran, F. 162—163°, durch katalyt. Red. vorst. Verb. mit RANEY-Ni bei Zimmertemp. u. 18; 92%. — 1-γ-Diäthylaminopropylamino-3,4-dimethoxydibenzofuran, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub><0,1</sub> 240 bis 243°, aus vorst. Verb. u. I bei 150—175°; schwach gelbes Öl mit grüner Fluorescenz; 50%. — 2- u. 4-Joddibenzofuran konnten mit 1-Diäthylamino-4-aminopentan nicht kondensiert werden. (J. Amer. chem. Soc. 68. 580—83. April 1946. Ames, Iowa, Iowa State Coll., Chem. Labor.)



Alsoph H. Corwin, William A. Bailey jr. und Paul Viohl, *Untersuchungen in der Pyrrolreihe*. 8. Mitt. *Strukturuntersuchungen über ein substituiertes Dipyrryl-methan*. Eine ungewöhnliche Schmelzpunkts-Symmetriebeziehung. (7. vgl. QUATTLEBAUM u. CORWIN, C. 1943. II. 316.) Der Beweis für die Bindung der Pyrrylkerne in Dipyrrylmethan in 2- u. 2'-Stellung an das CH<sub>4</sub>-Mol. wird wie folgt geführt: 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxyppyrryl (I) wird mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + Eisessig in 2-Chlormethyl-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol (II) verwandelt. Alkal. Verseifung mit Soda ergibt aus II 2-Oxymethyl-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol (III), Verseifung mit Essigsäure 3,5,3'.5'-Tetracarbäthoxy-4,4'-dimethyldipyrryl-(2,2')-methan (IV), das mit Na + (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> über das isolierbare 1-Methylderiv. (V) in 1,4,1'.4'-Tetramethyl-3,5,3'.5'-tetracarbäthoxydipyrryl-(2,2')-methan (VI) verwandelt wird. Entgegen der allg. Regel schm. VI u. das unsymm. V höher als IV. VI entsteht ebenfalls aus I durch Methylierung zu 1,2,4-Trimethyl-3,5-dicarbäthoxyppyrryl, Chlorierung zu 2-Chlormethyl-3,5-dicarbäthoxy-1,4-dimethylpyrrol (VII) u. Behandeln mit Eisessig. Mit Soda bildet sich aus VII 2-Oxymethyl-3,5-dicarbäthoxy-1,4-dimethylpyrrol, das auch aus III durch Methylierung wie oben erhalten werden kann. Analoge Methylierungsverss. an 3,5,4'-Tricarbäthoxy-4,3'.5'-trimethyl-, 3,5,3'.5'-Tetramethyl-4,4'-dicarbäthoxy- u. 1,4,3'.5'-Tetramethyl-3,5,4'-tricarbäthoxydipyrrylmethan bleiben auch bei Verwendung von K erfolglos. Für den Mechanismus der Rk. von II → III u. VII → VI wird eine säurekatalysierte C-C-Spaltung u. anschließende Kondensation nach RCH<sub>2</sub>OH ↔ RH + HCHO u. RCH<sub>2</sub>OH + RH → RCH<sub>2</sub>R + H<sub>2</sub>O angenommen. Das hierbei auftretende RH, 2,4-Dicarbäthoxy-3-methylpyrrol (VIII), entsteht auch aus 2-Formyl-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol durch Br<sub>2</sub>-Einw. bzw. aus I + SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O über 2-Carboxy-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol durch Substitution mit Br<sub>2</sub> zu 2-Brom-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol u. Substitution des Br-Atoms gegen H über Pd. VIII ergibt mit HCHO IV.

Versuche: 2-Chlormethyl-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol (II), C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>NCl, F. 156° (Bzl. + Chlf.), aus I + SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Eisessig bei 50–60°; 71% (Ausbeute). — 2-Oxymethyl-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol (III), F. 123° (Zers.; nach Wiederfestwerden F. 112–113°), aus II in wss. Aceton + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durch 9 std. Kochen, Gießen auf Eis, Aufnehmen der abfiltrierten Kristalle in CCl<sub>4</sub> u. Zufügen von Hexan bis zur Trübung; 90%. — 3,5,3'.5'-Tetracarbäthoxy-4,4'-dimethyldipyrryl-(2,2')-methan (IV), F. 135° (A.), a) aus II durch 1½ std. Kochen in W. + Eisessig; 57%; b) aus III + KHSO<sub>4</sub> bei 130–135° in ½ Std., Zufügen von A., Kochen u. Verdünnen mit W.; 93%; c) aus III in Xylol + KHSO<sub>4</sub> durch 3 std. Kochen, Filtrieren in der Hitze u. Eindampfen; 100%. — 1,4,1'.4'-Trimethyl-3,5,3'.5'-tetracarbäthoxydipyrryl-(2,2')-methan (V), C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, F. 139–140° (A.), aus IV in Toluol + Na bei 105–110°, Zufügen von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 90°, 1 std. Kochen, Filtrieren in der Hitze, Dampfdest. u. Filtrieren des Destillerrückstandes; 90–95%. — 1,4,1'.4'-Tetramethyl-3,5,3'.5'-tetracarbäthoxydipyrryl-(2,2')-methan (VI), C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, F. 144–145°, aus V wie für V beschrieben; 97%; oder aus IV. — 1,4-Dimethyl-2-chlormethyl-3,5-dicarbäthoxyppyrryl (VII), C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>NCl, F. 71–72° (Bzl.), aus 1,2,4-Trimethyl-3,5-dicarbäthoxyppyrryl wie II; 80%; liefert bei Kondensation wie bei IV VI (30%). — 1,4-Dimethyl-2-oxymethyl-3,5-dicarbäthoxyppyrryl, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N, F. 98°, a) aus III durch Methylierung wie oben; Platten aus Hexan; 70%; b) aus VII durch Verseifung mit Soda wie III. — 3,5,4'-Trimethyl-4,3'.5'-tricarbäthoxydipyrryl-(2,2')-methan, F. 157° (A.), aus II + 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrryl (IX), durch 3 std. Kochen in CH<sub>3</sub>OH. — 2-Formyl-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol, F. 124–125° (Toluol), aus I in Eisessig + SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 50–60° u. Abfiltrieren; 90%. — 2-Carboxy-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N, F. 150° (wss. A.), aus I in Essigsäure + Br<sub>2</sub> + SOCl<sub>2</sub> bei 0–10° unter Kühlung, 6 std. Stehen bei 0°, Zutropfen von W., 15 Min. bei 60°, Gießen in W., Aufnehmen des abfiltrierten Nd. in A. bei 60°, Zufügen von NaHCO<sub>3</sub>, Abfiltrieren von 13–17% vorst. Verb. u. Ansäuern; 70–75%; sehr stabil; bei 300° mit Glycerin unzersetzt destillierbar; bei Erhitzen im Autoklaven findet bei 200° vollständige Zers. statt. — 2-Brom-3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol (X), F. 145° (CCl<sub>4</sub>), aus vorst. Verb. in Eisessig + Br<sub>2</sub> bei 40–45°, Verdünnen mit W., Erwärmen auf 100°, Gießen auf Eis, Aufnehmen des abfiltrierten Nd. in A. u. Behandeln mit NaHCO<sub>3</sub>; 77%. — 2,4-Dicarbäthoxy-3-methylpyrrol (VIII), C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, F. 91° (wss. A.), aus vorst. Verb., CH<sub>3</sub>OH + MgO + PdCl<sub>2</sub> durch 2 std. Hydrierung unter 2 at H<sub>2</sub>, Kochen, Filtrieren, Gießen auf Eis, Stehen u. Filtrieren, 92,5%, liefert mit Br<sub>2</sub> in Eisessig 92,5% X; bildet in Eisessig + konz. HCl mit 36%ig. HCHO nach 1½ std. Kochen, Verdünnen mit W. u. Stehen in der Kälte 23% IV. IV entsteht ferner aus III in Eisessig + HCl + HCHO. — IX, F. 76°, aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-brompyrrol wie bei VIII. — 2,4-

*Dimethyl-5-carbäthoxyppyrol*, F. 124°, aus 2.4-Dimethyl-3-brom-5-carbäthoxyppyrol wie bei VIII. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1267—73. Juni 1942. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Chem. Labor.) LEHWALD. 3081

**Paul Seidel**, *Zur Nitrosierung des Indols*. Durch Red. von Indigo mit Zn in Ba(OH)<sub>2</sub> erhielt SCHÜTZENBERGER [1877] erstmalig das Indoxylrot C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, für das VI. die Konst. eines α.β'-Indolyl-β-indolons (I) ermittelte. Demgemäß ist für das von v. BAEYER [1870] entdeckte Indolrot C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub> die Konst. eines Isonitroso-α.β'-diindyls (II) u. für das NENCKISCHE Hydrazoindol [1874] die Konst. eines β-Amino-α.β'-diindyls (III) anzunehmen. III geht unter Einw. von HCl u. FeCl<sub>3</sub> quantitativ in I über. Das von ZATTI u. FERRATINI [1890] durch Nitrosieren von Indol in Eisessig erhaltene *dimere Nitrosoindol* (IV) geht in Pyridin allmählich in II über, während beim Erhitzen in Eisessig zu annähernd gleichen Teilen I u. II entsteht; damit kommt für IV die Konst. eines *Dinitroso-β-diindols* (V) oder *Dinitroso-γ-diindols* (VI) in Frage, wovon die erstere den Vorzug verdient. Mit Acetanhydrid bildet V ein Diacetylderiv., das infolge seines glatten Übergangs mit HCl in I sich als α.β'-Indolyl-β-indolonimid erweist, u. mit alkoh. KOH entsteht aus V *Isonitrososonitroso-β-diindol*. Aus Indol u. I erhält man beim Stehen α-Diindylisatin, das auch durch Behandlung von Indol in wss. Lsg. mit 1/3 Mol NaNO<sub>2</sub> u. nachfolgende Behandlung mit KOH entsteht.

Versuche: *Indolrot* (II), C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>, F. 245°, krist. aus Pyridin mit einem Mol Kristallpyridin, welches erst bei höherer Temp. abgegeben wird, 5 g Indol werden in 9 Liter W. mit 3 g NaNO<sub>2</sub> u. 2 Liter 3,5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nitrosiert; der rötliche, mit W. u. Lauge gewaschene Nd. hinterläßt nach dem Auswaschen mit A. 3 g farbloses *Dinitroso-β-diindol*, während aus dem Filtrat mit Essigsäure 2,2 g Indolrotacetat, das mit NaHCO<sub>3</sub> in die freie Base II übergeführt wird, erhalten werden. Mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bilden sich tief blaugrüne, beim Abdunsten bald rote Kristalle. — *Diacetylindolrot*, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, F. 214—215° (Essigsäureanhydrid) aus II u. Essigsäureanhydrid. — *Monoacetylindolrot*, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 220°, krist. mit 1 Mol Kristallpyridin, das erst bei höherer Temp. abgegeben wird, aus 1 g vorst. Verb. u. 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Zimmertemperatur. — *β-Amino-α.β'-diindyl* (III), farblose Kristalle aus Bzl., die bei 140° NH<sub>3</sub> entwickeln u. sich blau färben, aus II u. NaHSO<sub>3</sub> in Alkalilauge; 97% (Ausbeute); bildet mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein schwerlös. Sulfat. — *Indolonimidblau-monoacetat*, C<sub>35</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub> · CH<sub>3</sub> · COOH aus III u. Eisessig. — *α.β-Indolyl-β-indolon-diazid*, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>, sintert bei 205° unter Schwarzfärbung u. verpufft bei 300°, gelbe Kristalle (Bzl.), durch Nitrosieren von 12 g III in Eisessig mit 60 cm<sup>3</sup> n NaNO<sub>2</sub>; 8,5 g. — *α.β'-Indolyl-β-indolonimid*, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>, F. 198°, rötlichbraun (Bzl.); III wird mit PbO<sub>2</sub> in Bzl. 30 Min. auf 60° erwärmt; 75%. — *Diacetyl-α.β'-indolyl-β-indolonimid* (VII), C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 218° rote Kristalle, aus vorst. Verb. u. Essigsäureanhydrid. — *Indoxylrot* (I), C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, F. 212° (A.) durch aufeinanderfolgende Behandlung vorst. Verb. mit HCl u. Lauge oder durch Einw. von III-Hydrochlorid mit FeCl<sub>3</sub>; 95%; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bildet braunrote Indoxylrotsulfat-Kristalle. — *Acetylindoxylrot*, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 185°, dunkelrote Kristalle (A.). — *Dinitroso-β-diindol* (V), F. 175°, (Pyridin/W.) durch Nitrosieren von 5 g Indol in 12 Liter W. mit 9 g NaNO<sub>2</sub> u. 50 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>; 78%; mit Pyridin bildet sich nach mehreren Monaten II, mit Eisessig 4 Min. unter Rückfluß I u. mit Essigsäureanhydrid erhitzt VII. — *Isonitroso-nitroso-β-diindol*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, bräunt sich bei 100° u. schmilzt dann über 300°, aus 1 g V u. alkoh. KOH bei Zimmertemp.; 0,72 g; gibt mit Acetanhydrid unter Austritt von 1 Mol W. ein *Acetylderiv.*, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, F. > 300°, gelbe Kristalle (Pyridin). — *α-Diindylisatin*, C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>, F. 245°, gelbe Kristalle mit 1 Mol Kristallaceton, durch Nitrosieren von 5 g Indol in 12 Liter W. mit 1 g NaNO<sub>2</sub> u. 45 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, oder durch Erwärmen von 5 g I u. 2,5 g Indol in Eisessig; 92%. (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 797—805. 1944. ausgeg. 21/2. 1945. Daisbach, Baden.)

WOLLWEBER. 3081

**A. Neuberger**, *Die Stereochemie von Oxyprolin*. Es wurde die d-Konfiguration von C<sub>4</sub> in l-(—)-Oxyprolin (I) durch eine Rk.-Folge bewiesen, bei der C<sub>4</sub> nicht verändert wird. Acetylierung von I an der Iminogruppe nach KOLB u. TOENNIES (C. 1943. I. 1770) ergab l-(—)-Oxy-N-acetylprolin, anschließende Methylierung l-(—)-Oxy-N-acetyl-O-methylprolinmethylester. Hydrolyse zunächst mit Alkali, dann mit Säure führte zu 4-Methoxyprolin, das zu d-(+)-Methoxybernsteinsäure oxydiert wurde, identifiziert als *Dimethylester* u. *Diamid*. Da letzteres eine spezif. Rotation gleicher Größe aber umgekehrten Vorzeichens als das aus (—)-Äpfelsäure (II) dargestellte Diamid besitzt u. dann gleiche Teile beider Verbb. zusammen rekrst. eine inakt. Verb. ergaben, u. da ferner FREUDENBERG u. BRAUNS (Ber. dtsh.



chem. Ges. 55. [1922.] 1339.) II als *l*-Konfiguration bewiesen haben, folgt, daß C<sub>(4)</sub> in *l*-(-)-*l*-*d*-Konfiguration, *d*-(+)-*l*-*d*-Konfiguration an C<sub>(2)</sub> u. *l*-Konfiguration an C<sub>(4)</sub> besitzt. — Die Konfiguration der beiden Asymmetriezentren in allo-I wurde wie folgt sichergestellt: Das N-Acetylderiv. wurde mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> methyliert, der Ester mit *p*-Toluolsulfonylchlorid zu *l*-(-)-*Oxy-N-acetyl-O*-[*p*-toluolsulfonyl]-prolinmethylester umgesetzt, die CH<sub>3</sub>-Gruppe mit 1 Äquivalent NaOH abgespalten, die Tosylgruppe anschließend mit 2 Äquivalenten NaOH bei 100° entfernt, wobei ein N-Acetylderiv. mit verschied. F. u. verschied. Rotation vom Ausgangsmaterial entstand, das anschließend durch Säurehydrolyse in (-)-allo-I verwandelt wurde. Es hat also Inversion stattgefunden, wahrscheinlich bei der Entosylierung an C<sub>(4)</sub>. Hiernach ergibt sich folgende Konfigurationstabelle für I (die Benennung erfolgt nach der Konfiguration des biol. wichtigeren C<sub>(2)</sub>): *l*-(-)-I: C<sub>(2)</sub> = *l*, C<sub>(4)</sub> = *d*; *d*-(-)-I: C<sub>(2)</sub> = *d*, C<sub>(4)</sub> = *l*; *l*-(-)-allo-I: C<sub>(2)</sub> = *l*, C<sub>(4)</sub> = *l*; *d*-(+)-allo-I: C<sub>(2)</sub> = *d*, C<sub>(4)</sub> = *l*. Diese Ergebnisse besagen nichts über die Lagen der OH- u. COOH-Gruppen zueinander.

Versuche: *l*-(-)-I, aus 1 kg lufttrockener, Gelatine nach KAPFHAMMER u. ECK (Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. 170. [1927.] 294.) durch Hydrolyse mit HCl, Entfernen von Arginin mit Flaviensäure, Verdünnen des Filtrats mit W., Zufügen von Phosphorwolframsäure bei 70°, 18 Std. Stehen, Extrahieren der wss. ammoniakal. Lsg. mit Ae. u. Fällen als Ammon-Reineckat; nach Zers. Aufnehmen in sd. W. u. Fällen mit absol. A.; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> -76 bis -76,5° (c = 2,5; l = 2); 65 g (Ausbeute). — *Bernsteinsäure*, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, F. 185°, aus *l*-(-)-Prolin in W. + KMnO<sub>4</sub> durch Erwärmen auf 70°, Kühlen, Filtrieren, Ansäuern mit 2 n HCl u. Eindampfen, Aufnehmen in A., Filtrieren, Eindampfen, Aufnehmen in Ae. u. PAe.-Fällung; 30%. — *4-Methoxy-l*-(-)-prolin, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, F. 202° (A. + Ae.), aus dem N-Acetyl-O-methoxyprolinmethylester durch 3 std. Stehen mit Ba(OH)<sub>2</sub>, Fällen von Ba<sup>++</sup> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Einengen, Zufügen von 5 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 std. Kochen, Entfernen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Einengen, Aufnehmen in A. u. Fällen mit Ae.; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> 56° (c = 1; l = 2); 74%; hygroskopisch. — *d*-(+)-*Methoxybernsteinsäurediamid*, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 180° (A.), aus vorst. Verb. durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub>, Ansäuern, Ausäthern, Abdampfen, Behandeln bei -10° mit äther. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Dest. u. Behandeln der Fraktion Kp.<sub>20</sub> 110° mit CH<sub>3</sub>OH + NH<sub>3</sub>, 3 tägiges Stehen u. Eindampfen; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> +40,7° (c = 2; W.), +55,9° (c = 1; CH<sub>3</sub>OH). — *dl*-*Deriv.*, F. 177°, durch Rekristallisation von *l*-(-)-II aus PAe. ([ $\alpha$ ]<sub>D</sub> von 0,233 g + 0,1582 g Ammonmolybdat) + 564°, Verestern mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Vakuumdest., Methylieren mit CH<sub>3</sub>J + Ag<sub>2</sub>O u. Behandeln mit NH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>OH; aus dem entstandenen *l*-(-)-*Diamid* (F. 180°; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> -56,9° in CH<sub>3</sub>OH) durch Kochen mit A., Kühlen u. Filtrieren. — *l*-(-)-*Oxy-N-acetylprolinmethylester*, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, F. 78° (A. + Ae.), aus der N-Acetylverb. in Dioxan + CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> bei -10° u. Eindampfen; 95%. — *N-Acetyl-1*-[*p*-toluolsulfonyloxy]-prolinmethylester, F. 60° (Ae.), aus vorst. Verb. in Pyridin + *p*-Toluolsulfonylchlorid bei -10°; 78%. — *Freie Säure*, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>NS, F. 181—182°, aus vorst. Verb. in CH<sub>3</sub>OH + n NaOH in 18 Std. bei 0°; 90%. — *l*-(-)-*allo-Oxy-N-acetylprolin*, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, F. 144—145° (Äthylacetat), aus vorst. Verb. + 5 n NaOH in 20 Min. bei 100°, Ansäuern mit HCl, Eindampfen im Vakuum bei 40°, Ausziehen mit absol. A. + Äthylacetat, Eindampfen u. erneute Extraktion; 35%; bleibt bei 1 std. Vakuumhitzen auf 140° unverändert. — *l*-(-)-*allo-I*, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, F. 248° (Zers.), aus vorst. Verb. durch 4 std. Kochen in 3 n HCl, Vakuumindampfen, Aufnehmen in A. + Ae., Filtrieren u. Zers. des Hydrochlorids bei p<sub>H</sub> 5 (LiOH); [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> -58° (c = 2; l = 2; W.), -15,7° (c = 1,4; 6%ig. HCl). — I u. vorst. Verb. geben mit Ninhydrin beim isoelekt. Punkt Gelbfärbung, bei Zusatz von Pyridin oder bei p<sub>H</sub> 7,4 Rot-, dann Braunfärbung. Mit Isation bei p<sub>H</sub> 7,4 ist I dunkelrot, in Essigsäure rot, dann olivgrün, bei vorst. Verb. hellrot bzw. dunkelorange. (J. chem. Soc. [London] 1945. 429—32. Juli. London, Nat. Inst. for Med. Res.)

LEHWALD. 3081

Richard T. Arnold und Frederick Bordwell, *Untersuchungen in der Veratrol- und Methylendioxybenzoldreihe*. Die relativen Aciditäten von 9 in der Veratrol- u. Methylendioxybenzoldreihe dargestellten negativ substituierten Phenolen werden verglichen. Aus den dabei gemessenen geringen Unterschieden wird auf eine vergleichbare Struktur der beiden Benzolringsysteme geschlossen.

Versuche: *Veratrumsäuremethylester*, F. 58—59°, durch Oxydation von Piperonal u. Rk. mit Methanol-HCl, Kp.<sub>15</sub> 165°; 73% (Ausbeute). — *5-Nitroveratrumsäuremethylester*, F. 144—145°, aus vorst. Verb. u. konz. HNO<sub>3</sub> in Eisessig unter Eiskühlung u. Gießen in Eiswasser. — *5-Aminoveratrumsäuremethylester*, F. 128—129°, durch Hydrieren vorst. Verb. bei Ggw. von RANEY-Ni bei 110° u.

70 atü in Methanol; 80%. — 5-Oxyveratrumsäuremethylester, F. 95–96°, durch Diazotieren vorst. Verb. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Eintropfen in kochende CuSO<sub>4</sub>-Lsg. u. Dampfdestillation. — 5-Oxyveratrumsäure, F. 204–205° (Zers.), aus vorst. Ester mit heißer 5%ig. NaOH u. Ansäuern. — 5-Oxyveratrumaldehyd, F. 106–107°, durch Diazotieren der Aminoverb. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Zers. mit CuSO<sub>4</sub>, Dampfdest. u. Ae.-Extraktion. — 6-Oxypiperonylsäuremethylester, aus der Aminoverb. u. NaNO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Zers. mit kochender CuSO<sub>4</sub>-Lsg. u. Dampfdest., Kristalle aus wss. Methanol; 36%. — 6-Oxypiperonal, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, F. 125–126°, durch Diazotieren des Aminaldehyds in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Zers. mit CuSO<sub>4</sub>. — 6-Oxypiperonaloxim (I), C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N, F. 142,5 bis 143,5°, aus vorst. Verb. u. NH<sub>2</sub>OH · HCl in A. mit Soda. 6-Oxypiperonylsäurenitril (II), C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, F. 220–225° (Zers.), durch Kochen von I mit Acetanhydrid, Gießen in W., Kochen des ausgefallenen Prod. mit 10%ig. NaOH u. Neutralisieren mit HCl. — 5-Oxyveratrumaldehydoxim, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, F. 146–147°, analog I; 90%. — 5-Oxyveratrumsäurenitril, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N, F. 142–145° (Zers.), analog II; 90%. — 6-Acetoxy-piperonal, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>, F. 126–127°, durch 20 std. Rk. der Oxyverb. u. Acetanhydrid in Pyridin bei 35–40° u. Gießen in Wasser. — 6-Acetoxy-piperonylsäure, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, F. 149–150° (Zers.), durch Oxydation vorst. Verb. mit KMnO<sub>4</sub> in W.-Aceton auf dem Dampfbad, SO<sub>2</sub>-Behandlung u. Kristallisation aus Bzl. nach Abdest. des Acetons. — 5-Oxy-6-nitro-1.3-benzdioxol, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>N, F. 82,5–84°, aus der Nitraminoverb. u. NaNO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Zers. mit CuSO<sub>4</sub>. — 4-Oxy-5-nitroveratrol, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N, F. 142–143°, aus der 4-Acetamidoverb. durch Kochen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Diazotieren, Zers. mit CuSO<sub>4</sub> u. Dampfdestillation. — 5-Acetamido-2.2-dimethyl-1.3-benzdioxol, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, F. 108,5–109,5°, durch Hydrieren der Nitroverb. in A. mit RANEY-Ni u. Rk. mit Acetanhydrid — CH<sub>3</sub>COONa; 95%. — 5-Oxy-6-nitro-2.2-dimethyl-1.3-benzdioxol, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N, F. 148–149°, durch Verseifen vorst. Verb. mit KOH in Methanol zur Nitraminoverb., F. 127–128°, u. Rk. mit NaNO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. CuSO<sub>4</sub>. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2983–86. Dez. 1942. Minneapolis, Minn., Univ.)

BACH. 3102

P. E. Verkade und J. Dhont, Über die Kupplung gewisser Pyrazolone mit aromatischen Diazoverbindungen. Die Rk. von 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) (I) mit Benzoldiazoniumchlorid (II) in schwach saurer oder schwach alkal. Lsg. führt nicht zum 4-Phenylzoderiv. (vgl. von ROHENBURG [1895.]), sondern wahrscheinlich zu 2-Benzolazo-3.4-dimethylpyrazolon-(5) (III). Ebenso entsteht aus 3-Phenyl-4-methylpyrazolon-(5) (V) u. II wahrscheinlich 2-Benzolazo-3-phenyl-4-methylpyrazolon-(5) (IV). Obwohl III u. IV nicht durch Synth. bestätigt werden konnten, sprechen für diese Strukturen folgende Tatsachen: III ist in Säuren wenig, in Alkali mäßig lösl., mit überschüssigem Alkali wird ein orangefarbenes K-Salz gebildet. Beim Erwärmen von III oder IV tritt bei 100° Zers. ohne Schmelzen ein, auch beim Erwärmen in benzol. Lsg. findet Zers. statt. Wie bei anderen Diazoaminoverbb. wird III durch Einw. von HCl u. Cu-Pulver zu I, N<sub>2</sub> u. Chlorbenzol gespalten, mit Dimethylanilin u. HCl wird 4-Dimethylaminoazobenzol gebildet. III ergibt mit Acetanhydrid ein Monoacetylderiv., das bei der Behandlung mit Cu/HCl wahrscheinlich 1-Acetyl-3.4-dimethylpyrazolon-(5) (VI) liefert. Dieses ebenfalls aus I herstellbare Deriv. kann in ein Diacetylderiv. (1.2- oder 1.4-) verwandelt werden. Zahlreiche Verss., VI direkt darzustellen, verliefen erfolglos: Die Rk. von Methylacetessigsäureäthylester u. Acetylhydrazin lieferte unter Abspaltung der Acetylgruppe nur I.

Versuche: 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) (I), F. 272–273°, aus Methylacetessigsäureäthylester u. Hydrazinhydrat; 93% (Ausbeute). — 3-Phenyl-4-methylpyrazolon-(5) (V), F. 212–213° (verd. A.), aus Methylbenzoylessigsäureäthylester wie vorst.; 100%. — 3.4.4-Trimethylpyrazolon-(5), F. 108,5–109,5° (PAe.), analog aus Dimethylacetyllessigsäureäthylester. — 2-Benzolazo-3.4-dimethylpyrazolon-(5) (?) (III), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, a) durch Zutropfen von II in HCl zu I in Eisessig, dann 40%ig. KOH bis zur schwachsauren Rk.; gelbe Kristalle; 92%; b) wie vorst. in 2 n NaOH; 100%; c) wie vorst. in KOH; gibt mit HCl u. Cu-Pulver bei 0° I. — 4-Dimethylaminoazobenzol, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>, F. 115–117° (A.), durch Zufügen von 10 g Dimethylanilin in 4 n HCl zu einer Lsg. von III in HCl unter Köhlen, Zutropfen von 40%ig. KOH bei 0° bis zur schwach alkal. Rk., Dampfdest. u. Ausäthern; 0,40 g. — 2-Benzolazo-3-phenyl-4-methylpyrazolon-(5) (?) (IV), C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, a) aus V u. II in Eisessig wie III; gelbe Kristalle; b) aus V u. II in 2 n KOH wie oben. — 1-Acetyl-2-benzolazo-3.4-dimethylpyrazolon-(5) (?), C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 55–60° (Zers.), durch Zutropfen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu III in Acetanhydrid (½std. Stehen); aus PAe. braungelbe Kristalle. — 1-Acetyl-3.4-dimethylpyrazolon-(5) (VI), C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 126–127° (Bzl./Ligroin), a) durch Stehen von vorst. Verb. in 3 n HCl u. Zufügen von Cu-Pulver



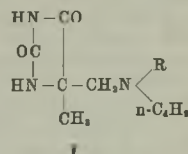
bei 0°; 4%; b) aus I, Acetanhydrid u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1/4 Std. bei 40°); 70%; ergibt beim Erhitzen unterhalb des F. eine polymorphe Form vom F. 159—159,5° (Bzl./Ligroid). — *Diacetyl-3.4-dimethylpyrazolon-(5)*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 56—57°, aus I, Acetanhydrid u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1std. Erwärmen auf 40°); Nadeln aus verd. A.; 81%; beide Acetylderiv. lassen sich nicht mit II kuppeln. 1-Phenyl-3.4-dimethyl-, 2-Phenyl-3.4-dimethyl-, 1.3.4-Trimethyl- u. 3.4.4-Trimethylpyrazolon-(5) konnten nicht mit II gekuppelt werden. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64. 165—73. Sept./Okt. 1945. Delft, Haute Ecole Techn., Labor. de Chim. org.) LEHWALD. 3122

Howard J. Fisher, John B. Ekeley und Anthony R. Ronzio, *Die Glyoxaline*. 1. Mitt. *Einige Hydantoine aus der Reaktion von Phenylglyoxal und Harnstoff mit substituierten Harnstoffen*. Phenylglyoxal (I) reagiert in hydratisierbarer Form mit Harnstoff in kalter alk. Lsg. zu 4-Phenylhydantoin (II), in der Hitze zu 2-Keto-4-phenyl-4.5-dioxytetrahydroglyoxalin, das beim Schm. sowie bei Behandeln mit HCl + A. unter H<sub>2</sub>O-Verlust II liefert. Durch Kochen von II in Eisessig oder Erhitzen mit 6n HCl entsteht wahrscheinlich ein Polymeres von II. Analog reagiert I mit Phenylharnstoff in sd. alk. Lsg. zu 2-Keto-3.4-diphenyl-3.4-dioxytetrahydroglyoxalin u. bei Erhitzen über den F. hinaus zu 3.4-Diphenylhydantoin. Desgleichen bildet sich aus I u. Methylharnstoff 3-Phenyl-4-methylhydantoin.

Versuche: 4-Phenylhydantoin (II), C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 179°, aus I + Harnstoff durch Zufügen von 50%ig. KOH unter Kochen u. Neutralisieren; Platten aus W.; 85% (Ausbeute); reagiert nicht mit Phenylhydrazin, NH<sub>2</sub>OH oder Semicarbazid. *Acetylderiv.*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 145° (Acetanhydrid). — 2-Keto-4-phenyl-4.5-dioxytetrahydroglyoxalin, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 184° (A.; Gasentw.), aus 1,52 g I + Harnstoff + 50%ig. KOH durch 1 Std. Kochen u. Neutralisieren; 0,15 g; liefert nach Schm. II. — II-Polymeres, (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, F. > 340°, aus I + Harnstoff in Eisessig durch Kochen; 97%; löst sich in starken Säuren u. Basen u. wird hieraus unverändert wieder gefällt. — 2-Keto-3.4-diphenyl-4.5-dioxytetrahydroglyoxalin, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 169—170° (A.; Gasentw.), aus I + Phenylharnstoff + 50%ig. KOH in der Hitze, Neutralisieren; 100%. — 3.4-Diphenylhydantoin, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 189—190°, aus vorst. Verb. durch Erhitzen über F. oder Kochen mit A. + HCl. — 3-Methyl-4-phenylhydantoin, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 174°, aus I + Methylharnstoff + 50%ig. KOH in der Hitze u. Kochen nach Neutralisieren mit HCl; Nadeln aus verd. A.; 26%; reagiert nicht mit Semicarbazid, Phenylhydrazin oder Acylchloriden; bildet *Mono-Na-Salz*. Absorptionsspektren der Verb. vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1434—36. Juni 1942. Boulder, Colorado, Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. 3122

Henry R. Henze und David D. Humphreys, *5.5-Dimethylhydantoine mit einem -NRR'-Substituenten*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1938. II. 4234.) Durch Rk. von N-Alkyl-n-butylaminoacetonen mit KCN-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nach BUCHERER hergestellte 5-N-alkyl-n-butylaminomethyl-5-methylhydantoine der allg. Formel I werden pharmakol. geprüft.

Versuche: R = Methyl, F. 137—138°, durch Zugabe von 0,11 Mol KCN in H<sub>2</sub>O zu 0,1 Mol N-Methyl-n-butylaminoaceton in A. u. 10—12 std. Kochen nach Zugabe von 0,3 Mol (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 60%ig. A.; 63% (Ausbeute). — R = Äthyl, F. 136 bis 137°; 59%. — R = n-Propyl, F. 146—147°; 57%. R = Isopropyl, F. 160 bis 162°; 56%. — R = Isobutyl, F. 177,7—178°; 79%. — R = sek.-Butyl, F. 188 bis 189°; 43%. — R = n-Amyl, F. 165—166°; 46%. — R = Isoamyl, F. 181,5 bis 182°; 49%. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2881. Dez. 1942. Austin, Tex., Univ.) BACH. 3122

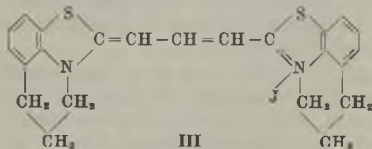


Alan H. Nathan, James H. Hunter und H. G. Kolloff, *Sulfanilamidverbindungen*. 8. Mitt. *Homologe von 2-Sulfanilamidothiazolin*. (7. vgl. HUNTER u. KOLLOFF, C. 1946. II. 1772.) 2-Amino-4- u. 2-Amino-5-methylthiazolin werden aus 1-Brom-2-amino- bzw. 1-Amino-2-brompropanhydrobromid u. KSCN dargestellt. Durch Kondensation mit Acetylsulfanilylchlorid werden die 2.3-Bis-[acetylsulfanilyl]-deriv. erhalten, aus denen bei Hydrolyse 2-Sulfanilamido-4- bzw. 2-Sulfanilamido-5-methylthiazolin neben geringen Mengen von wahrscheinlich 2-Sulfanilimido-3-sulfanilyl-4 (u. 5)-methylthiazolin gebildet werden. Beide Verb. sind gegen streptococcale u. pneumococcale Infektionen in Mäusen akt. u. wenig giftig.

Versuche: 2-Acetylsulfanilamido-3-acetylsulfanilyl-4-methylthiazolin, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>·N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, F. 150—153° (Zers.), aus 2-Amino-4-methylthiazolin u. Acetylsulfanilylchlorid in Aceton + Pyridin unterhalb 45°, Stehen unter Verschluss u. Gießen in

HCl; Nadeln aus A.; 60% (Ausbeute). — 2-Acetylsulfanilamido-3-acetylsulfanilyl-5-methylthiazolin, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, F. 185,5—186,5°, analog vorst. Verb. aus 2-Amino-5-methylthiazolin; Nadeln aus 95%ig. A.; 93%. — 2-Sulfanilamido-4-methylthiazolin, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 176° (40%ig. A.), aus vorvorst. Verb. durch 1½std. Kochen in 10%ig. HCl u. Fällen durch Neutralisation; 66,5%. — Analog aus vorvorst. Verb. 2-Sulfanilamido-5-methylthiazolin, C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 177,5—178,5° (verd. A.). — 2-Sulfanilamido-3-sulfanilyl-4-methylthiazolin, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, F. 225 bis 226° (50%ig. A. oder 50%ig. Pyridin), durch Hydrolyse wie vorst., aber nur ½std. Kochen. — 2-Sulfanilamido-3-sulfanilyl-5-methylthiazolin, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, F. 176,5—177,0° (A.), analog vorst. Verbindung. (J. Amer. chem. Soc. 65. 949—50. Mai 1943. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co.) LEHWALD. 3142

L. G. S. Brooker und H. W. J. Cressman, *Eine direkte Synthese von 2-Methylbenzothiazoliumsalzen*. Die Meth. nach JACOBSON zur Darst. von Thiazolderivv. versagt bei Acylderivv. von sek. Aminen. Dagegen gelingt der Ringschluß unter Bldg. des entsprechenden Thiazoliumjodids durch Oxydation mit Jod in wss. essigsaurer Lösung. Nach diesem Verf. wird Thioacetyltetrahydrochinolin (I) zum 2-Methyl-3,4-trimethylenbenzothiazoliumjodid (II) umgesetzt u. II mit Orthoameisensäureäthylester in III verwandelt.



Versuche: 1-Thioacetyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (I), C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NS, F. 68—70°, durch 1,5std. Kochen von 1-Acetyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin u. Phosphorpentasulfid in Pyridin; umkrist. aus Methanol, fast farblose Kristalle; 70—74% (Ausbeute). — 2-Methyl-3,4-trimethylenbenzothiazoliumjodid, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>NJ<sub>3</sub>S, F. 121—123° (Zers.), durch 1std. Kochen von I, Jod, wasserfreiem Na-Acetat u. NaJ in 50%ig. Essigsäure; umkrist. aus Essigsäure, gelbliche Kristalle; 26%. — 2-Methyl-3,4-trimethylenbenzothiazoliumjodid (II), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>NJ<sub>3</sub>S, F. 254—256°, durch Red. einer Suspension des Trijodids in heißem absol. A. mit SO<sub>2</sub>; umkrist. aus Methanol, fast farblose Kristalle; nahezu 100%. — 3.4.3'.4'.Di-(trimethylen)-thiocarbocyaninjodid (III), C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>JS<sub>2</sub>, F. 308—309° (Zers.), durch Kochen (45 Min.) von II, Orthoameisensäureäthylester in wasserfreiem Pyridin; umkrist. aus Methanol, bräunlich; 85%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2046—47. 15/11. 1945. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.) FAUST. 3142

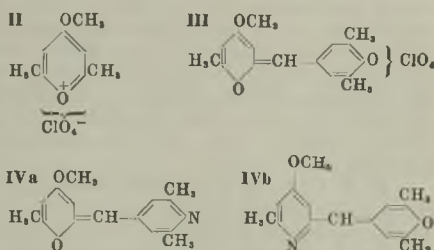
J. Ducasse, *Einwirkung von Propionaldehyd auf Natriumäthylat*. Aufbau eines Pyranskeletts. Bei der Umsetzung von Propionaldehyd (I) mit Na-Äthylat erfolgt Aldolisierung u. Crotonisierung: 2 I → 2-Methylpenten-(2)-al-(1) (II), dann CANNIZARO-Rk. 2 II + NaOH → 2-Methylpenten-(2)-ol-(1) (III) + NaOOC—C(CH<sub>3</sub>)=CH—CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; eine weitere Aldolrk. verläuft in der Hauptsache nach III + II → CH<sub>2</sub>OH—C(CH<sub>3</sub>)=CH—CH(CH<sub>3</sub>)—CHOH—C(CH<sub>3</sub>)=CH—CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (IV), daneben in sehr kleinem Umfang nach III + Acetaldehyd → CH<sub>3</sub>—C(CH<sub>2</sub>OH)=CH—CH(CH<sub>3</sub>)—CHOH—CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Durch Dehydratisierung von IV erfolgt Ringschluß zu einem Dihydropyranderivat.

Versuche: Einer sd. Lsg. von 15 g Na in 150 g absol. A. werden tropfenweise 100 g I zugesetzt u. die dunkelrote Lsg. noch 1 Std. gekocht. Nach Zusatz von W. wird mit Ae. extrahiert, aus dem Extrakt nach Verteilen des Ae. 50 g eines viscosen Prod. erhalten. Dieses liefert 5—6 g 2,4-Dimethylhepten-(2)-diol-(1.5), Kp.<sub>16</sub> 104—105°, D.<sub>4</sub><sup>16</sup> 0,902, n<sub>D</sub><sup>16</sup> 1,4750, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, u. 10 g 2,4,6-Trimethylnonadien-(2.6)-diol-(1.5) (IV), C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, F. 89,5° (Bzl.), Kp.<sub>11</sub> 165°, leichtlös. in A., weniger in Benzol. IV wird 4 Std. mit 25%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gekocht, das überstehende Öl von campherartigem Geruch gewaschen, mit Ae. extrahiert u. bei 16 mm Hg dest.; das fast vollständig bei 103—105° (16 mm) sd. Prod. ist 3,6-Dihydro-3,5-dimethyl-2-[β-methylbuten-(1)-yl]-Δ<sup>4</sup>-pyran, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O; das RAMAN-Spekt. zeigt 2 starke Linien 1655 u. 1677, die den cis- u. trans-Isomeren entsprechen. Die Rk. verläuft, wie ein Vers. mit Butyraldehyd zeigt, bei den Homologen des I in analoger Weise. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 333—36. Juli/Aug. 1944. Paris, École norm. sup., Labor. de Chim.) R. K. MÜLLER. 3211

R. M. Anker und A. H. Cook, *Reaktionsfähigkeit quaternärer γ-Pyransalze*. 2,6-Dimethyl-4-pyrone-methojodid (I) oder -perchlorat (II) haben eine bewegliche Methoxygruppe, die leicht gegen Äthoxyl austauschbar ist u. — wie im Falle II — in Ggw. anorgan. oder tert. Basen intermol. unter Bldg. eines Farbstoffs III reagiert. III ist mesomer zu formulieren, so daß unter Bindungsverschiebung (ähnlich IV a,



IVb) der eine oder andere Ring als Träger der Basizität fungieren kann. Durch NH<sub>3</sub> wird ein O-Atom gegen N ausgetauscht, u. es entstehen IVa oder IVb. Mit prim. Aminen können I u. II quaternäre Salze des 4-Methoxy-2.6-lutidins bilden; unter anderen Bedingungen aber beteiligt sich die OCH<sub>3</sub>-Gruppe an der Rk. u. es entstehen quaternäre Salze des 4-Aminolutidins. Mit sek. Aminen ist die Rk. auf die Bldg. substituierter Pyryliumsalze beschränkt. — Außer Aminen reagieren auch Mercaptane: Mit Benzylmercaptan (V) bildet II 4-Benzylmercapto-2.6-dimethylpyryliumperchlorat (VI). Die Konst. dieser Verb. wurde durch ihre Umwandlung in Pyridinderiv. bewiesen.



Versuche: 31 g 2.6-Dimethylpyron (VII), 43 g Dimethylsulfat u. 4 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH wurden nach Erwärmen bis zur klaren Schmelze (55—60°) abgekühlt u. mit 150 g NaJ in 100 cm<sup>3</sup> W. verrührt. Nach 2 Std. Stehen u. Waschen mit Aceton Nd. von 2.6-Dimethyl-4-pyrommethojodid (I), F. 110° (Zers.). Die Acetonlsgg. enthalten VII-Hydrojodid u. wurden an der Luft braun. Beim Verdunsten schied sich VII-Perjodid, C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub> · J<sub>3</sub> ab, rote Nadeln aus Essigester. F. 114°. — 2.6-Dimethyl-4-pyrommethoperchlorat (II) (vgl. BAEYER, [1915.]) wurde besser mit NaClO<sub>4</sub> als mit HClO<sub>4</sub> hergestellt; es ließ sich gut aus CH<sub>3</sub>OH umkristallisieren. Beim Umlösen von II aus A. entstand VII-Äthoperchlorat, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub> · ClO<sub>4</sub>, Nadeln, F. 124°; es blieb anscheinend unverändert beim Kochen in n- oder iso-Propanol oder beim Schmelzen mit Phenol (100°, 30 Min.). — Nach 1/4std. Rückflußerhitzen von 20 g II, 3,5 g trockenem Na-Acetat u. 200 cm<sup>3</sup> VIII wurde abgekühlt u. der Nd. aus VIII umgelöst: 10,4 g III, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub> · ClO<sub>4</sub>, rotbraune Prismen, F. ca. 260° (Zers.). III entstand auch aus 2,5 g II, 1,1 g N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> u. 40 cm<sup>3</sup> VIII, auch Diäthylanilin war verwendbar. III färbte Baumwolle blaßrot u. nach Sb-Beize braun (unecht gegen heiße Sodalösung). — 10,2 g II wurden mit 30 cm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> (D. 0,88) in einer Druckflasche 3 Std. auf 70° erhitzt. Durch Filtrieren u. Chlf.-Extraktion IV, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, Prismen aus Toluol, F. 186°. — 4 g I wurden im Druckrohr 30 Min. mit 10 cm<sup>3</sup> A. u. 0,7 g CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> auf 80° erhitzt. Nach Eindampfen u. Umkristallisieren aus A. 0,8 g 4-Methoxy-2.6-lutidinmethojodid (IX), C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>ON · J, F. 204°. — Bei Zugabe von 2,4 g II zu 3 g (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> in 15 cm<sup>3</sup> W., 20 Min. Schütteln u. Aussalzen mit NaClO<sub>4</sub> schied sich das IX entspr. Perchlorat, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O · HClO<sub>4</sub> ab, Nadeln aus VIII, F. 187°; aus den Mutterlauge: 4-Methylamino-2.6-lutidinmethoperchlorat, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> · HClO<sub>4</sub>, Oktaeder, F. 224°. — Diese Verb. erhielt man als Hauptprod. (4 g), wenn man 5 g II mit 2 g CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> in 50 cm<sup>3</sup> VIII 15 Min. auf 70° erwärmte. — 3 g II, 20 cm<sup>3</sup> VIII u. 1,2 g Anilin wurden 1 Std. gekocht u. dann eingedampft. Den Nd. löste man aus Essigester-VIII (5:1) u. dann aus VIII um: 4-Anilino-2.6-dimethyl-1-phenylpyridiniumperchlorat, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub> · ClO<sub>4</sub>, Tafeln, F. 222°. — 2,7 g I u. 0,9 g Piperidin (X) wurden in 30 cm<sup>3</sup> A. 15 Min. gekocht u. dann eingedampft. 4-N-Piperidyl-2.6-dimethylpyryliumjodid, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ON · J, Prismen aus A., F. 188—190°. Ähnlich gewann man das Perchlorat (XI), C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ON · ClO<sub>4</sub>, Prismen aus A., F. 145°. — 4 g XI, 4 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 30 cm<sup>3</sup> 10%ig. NH<sub>3</sub> u. 20 cm<sup>3</sup> VIII wurden bis zur Lsg. erwärmt, dann mit 100 cm<sup>3</sup> W. verd. u. mit Chlf. extrahiert. Umlösen des Eindampfrückstandes aus Ligroin gab 2 g 4-N-Piperidyl-2.6-dimethylpyridin (XII), C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, Oktaeder, F. 83°. — 20 g VII wurden mit 30 cm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> (D. 0,88) 12 Std. auf 120° erhitzt u. dann zur Trockne gedampft. Den Rückstand mischte man mit 30 cm<sup>3</sup> POCl<sub>3</sub> u. 37 g PCl<sub>5</sub> u. erhitzte am Rückfluß. Eindampfen, Zugabe von NaOH zum Rückstand u. Ausäthern gab 17,2 g 4-Chlor-2.6-dimethylpyridin (XIII), F. 177 bis 178°. — 2,8 g XIII erhitzte man mit 3,6 g X 2 Std. auf 150°, goß in NaOH u. ätherte aus. Dest. entfernte viel XIII, u. das feste XII wurde aus Ligroin umgelöst. Auch die Pikrate C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub> der beiden XII-Präpp. waren ident., Prismen aus A., F. 149 bis 150°. Daneben wurde ein 2. Pikrat, Prismen aus Bzl., F. 151°, aufgefunden. — 3,5 g XI wurden mit 3 g 33%ig. alkoh. CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>-Lsg. vermischt (Kühlung) u. 20 Min. im Bombenrohr auf 80° erwärmt. Nach Eindampfen 2,2 g XII-Methoperchlorat, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub> · ClO<sub>4</sub>, Prismen aus A., F. 178—179°. — Ähnlich wie XI wurden gewonnen: 4-Diäthylamino-2.6-dimethylpyryliumjodid, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>ON · J, Tafeln aus A., F. 192°. — 4-N-Morpholinyl-2.6-dimethylpyryliumjodid, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N · J, Prismen aus A., F. 213°. — 0,8 g Piperazinhydrat u. 3,6 g II wurden in 60 cm<sup>3</sup> A. 15 Min. gekocht. Der Nd.

(2 g) wurde aus Glykolmonomethyläther (XIV)-A. (1:1) u. dann aus XIV umgelöst; Piperazin-*N,N'*-bis-2,6-dimethylpyryliumperchlorat, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> · ClO<sub>4</sub>, Prismen, die bei ca. 260° explodieren. — 2,4 g II wurden in 20 cm<sup>3</sup> VIII mit 1,3 g V 90 Min. gekocht u. dann auf 0° gekühlt. Nach Abtrennung von II wurden durch Einengen der Mutterlauge 0,7 g VI, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>OS · ClO<sub>4</sub>, Täfelchen aus VIII, F. 146°, gewonnen. Dieses Salz wurde mit 2 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 10 cm<sup>3</sup> 15%ig. NH<sub>3</sub> bis zur Lsg. erwärmt, ausgeäthert u. in das Pikrat übergeführt. Dieses war mit dem folgendermaßen synthetisierten Salz ident.: 3 g XIII u. 2,5 g V wurden im Bombenrohr 4 Std. auf 200° erhitzt, das Öl in 2 n HCl gelöst u. ausgeäthert. Die HCl-Lsg. machte man mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> alkal., ätherte sie aus u. destillierte; 3,5 g 4-Benzylthio-2,6-dimethylpyridin C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NS, Öl, Kp.<sub>25</sub> 260°. Das Pikrat, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>S, krist. aus Methyläthylketon-A. (1:4) in Nadeln, F. 171—172°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 117—20. Febr. London, Imperial Coll.)

LEHMSTEDT. 3211

**B. B. Dey und V. Ammalu Kutti**, Nitrierung und Halogenierung von 8-Methoxy- und 8-Oxycumarin. 8-Methoxycumarin (I), das durch PERKIN-Synth. aus o-Vanillin (II) u. Na-Acetat + Acetanhydrid als Nebenprod. entstand (*trans*-3-Methoxy-2-oxyzimtsäure) oder aus II u. Malonester über 8-Methoxycumarincarbonsäure-(3)-äthylester, Verseifung u. Decarboxylierung in Ggw. von Cu-Pulver u. Sand (hierbei erfolgte teilweise Zers.) mit geringen Ausbeuten dargestellt wurde, lieferte bei Tieftemperaturnitrierung uneinheitliche Prodd., bei 30—40° mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. rauchender HNO<sub>3</sub> ein Mononitroderiv. (III), vermutlich ein Stereoisomeres von 5-Nitro-8-methoxycumarin (IX). Für diese Struktur sprechen die Bldg. einer *cis*-Nitro-2-oxyzimtsäure bei Behandlung mit Alkali, wodurch ein Sitz der Nitrogruppe am Pyronring ausgeschlossen werden kann u. die F.-Depression mit 6-Nitro-8-methoxycumarin (dargestellt nach PERKIN aus 5-Nitro-o-vanillin [XII]). Beide Verbh. unterschieden sich auch in ihren Reduktionsprodd. u. einer Anzahl ihrer Derivate. Desgleichen konnte die Struktur des 7-Nitro-8-methoxycumarins (VII) für III ausgeschlossen werden. Bei Nitrierung von o-Veratrumaldehyd entstanden 5- u. 6-Nitro-o-Veratrumaldehyd (IV), die über die *p*-Toluidine getrennt wurden. IV wurde mit Malonester in Piperidin in 6-Nitro-2,3-dimethoxyzimtsäure (V-B) übergeführt, die mit der entsprechend aus III erhaltenen 6-Nitro-2,3-dimethoxyzimtsäure (V-A) jedoch nicht ident. war. Daß es sich hier nicht um *cis*-*trans*-Isomerie handelte, konnte aus dem Verh. gegenüber Sonnenlicht, UV-Bestrahlung u. Ionenüber Hitze, bei der keine Veränderungen eintraten, gefolgert werden. Der Vers. III durch Red., Diazotierung, Verkochen u. Entmethylierung in Daphnetin überzuführen, scheiterte an dem unübersichtlichen Verlauf der Diazotierung. VII wurde daher als Vgl. aus Acetyl-o-vanillin durch Nitrierung zu 4-Nitro-3-methoxy-2-acetoxybenzaldehyd, Verseifung zu 4-Nitro-o-vanillin (VIII), KNOEVENAGEL-Synth. (mit Malonester in Piperidin) zu 7-Nitro-8-methoxycumarincarbonsäure-(3)-äthylester, Verseifung u. Decarboxylierung dargestellt. Methylierung von VIII ergab fl. 3-Nitro-o-Veratrumaldehyd, der wie oben in 4-Nitro-2-oxyzimtsäure übergeführt wurde. V-A u. V-B sind Stereoisomere, da bei Red. beider Verbh. das gleiche 5,6-Dimethoxy-3,4-dihydrocarbostyryl u. bei Oxydation das gleiche IV entstand. — Bei Halogenierung von I entstand 5-Halo-8-methoxycumarin, die 8-Methoxygruppe dirigiert Substituenten also in 5-Stellung. Demgegenüber wurde 8-Oxycumarin bei Tieftemperaturnitrierung in 7-Nitro-8-oxycumarin übergeführt.

Versuche: 8-Methoxycumarin (I), F. 89°, durch 17std. Kochen von 20 g II mit Na-Acetat + Acetanhydrid bei 180—200°, Gießen auf Eis, Behandeln des abdekantierten festen Reaktionsprod. mit 50%ig. NaOH u. Filtrieren, Aufnehmen des sauren Zwischenprod. in Alkali (A), Auflösen des Rückstandes in A., Einengen, Filtrieren u. Stehen auf Eis, Nadeln; 1,3 g (Ausbeute). Daneben 3-Methoxy-2-oxyzimtsäure, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, F. 176°, aus A durch Ansäuern; 1,5 g. Methylester, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, F. 106°, Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH. — 8-Methoxycumarincarbonsäure-(3)-äthylester, F. 96°, aus 8 g II u. 12 g Malonester mit 10 Tropfen Piperidin, Nadeln; 7,5 g. Säure, F. 210°, aus A. Nadeln; 1,9 g aus 2 g; 1 g liefert bei Erhitzen mit Cu-Pulver u. Sand über freier Flamme, Extrahieren mit absol. A. u. Dest. 0,5 g I (bei Verwendungen größerer Ansätze treten Zers. ein). — 5-Nitro-8-methoxycumarin (III), C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N, F. 206°, durch Zutropfen von rauchender HNO<sub>3</sub> u. Eisessig zu 10 g I in Eisessig, dann konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Kühlung, gelbe Nadeln aus Eisessig; 7,5 g. Wird bei Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in n/10 NaOH vollständig zu Oxalsäure abgebaut. — 5-Amino-8-methoxycumarin (X), C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, F. 166°, durch 12std. Stehen von 2,5 g III mit SnCl<sub>2</sub>, Sn u. konz. HCl in A. unter Verschuß, 6std. Schütteln; aus der getrockneten gelben M. durch Vermischen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Na-Acetat u. kontinuierliche Extraktion mit Bzl.; aus dem Rückstand, gelbe Nadeln aus A.; 0,95 g. Hydrochlorid, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>.



NCl, F. 205°, nadelförmige Kristalle aus Essigsäure. *Pikrat*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>, F. 179 bis 180°, aus A. gelbe Platten. *Acetylderiv.*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, F. 265° (A.). — *5-Chlor-8-methoxyumarin*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Cl, F. 182°, a) durch Diazotierung von 2 g X in 4 n HCl bei 0°, Zufügen zu CuCl + HCl u. langsames Erhitzen bis zur Beendigung der Gasentw.; aus dem bei Abkühlen erhaltenen u. mit n/10 NaOH gewaschenen Nd. durch Extrahieren mit wenig sd. A., Nadeln; 1,2 g b) Aus 2 g I u. Cl<sub>2</sub> in Eisessig; 1,8 g. — *5-Brom-8-methoxyumarin*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Br, F. 166°, a) analog Vorst. unter a) unter Verwendung von HBr u. CuBr, rhomb. Platten aus A.; 0,8 g aus 2 g X; b) aus I + Br<sub>2</sub> in Eisessig (HBr-Entw.). — *5-Cyan-8-methoxyumarin*, C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, F. 175°, analog Vorst. mit CuCN u. Istd. Erhitzen auf 100°, Nadeln aus A.; 1,1 g aus 2 g X. — *6-Methoxy-7,8-chinaldino- $\alpha$ -pyron* (*6'-Methoxychinaldino-[8'.7';5.6]- $\alpha$ -pyron*), C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, F. 217—218°, durch 12std. Stehen von 4 g X mit Paraldehyd in konz. HCl unter Eiskühlung, 3std. Erhitzen auf 130—140°, Extrahieren mit wenig W., Alkalisieren mit NaHCO<sub>3</sub> (Kühlung); aus dem abfiltrierten gelben Nd. durch Aufnehmen in sd. W. + wenig A.; 0,19 g. — *6-Nitro-2,3-dimethoxyzimtsäure* (V), *Stereoisomeres* A, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N, F. 140°, aus 4 g IX u. 20%ig. NaOH in Methanol durch Kochen, bis Lsg. bei Verdünnen klar bleibt, Methylieren mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 20%ig. NaOH, Filtrieren u. Ansäuern, gelbliche Nadeln aus A.; 4 g. *Stereoisomeres* B, F. 220°, aus 7,5 g IV u. Malonsäure in Pyridin u. Piperidin durch 2std. Erhitzen u. Gießen auf Eis + HCl; aus dem Nd. nach Ausziehen mit Alkali durch Ansäuern, Nadeln aus A.; 1,5 g; A u. B werden durch Sonnenlicht oder durch Erhitzen nicht verändert; Ringschluß mit HJ zum Cumarinderiv. gelang nicht. — *5-Nitro-o-vanillin* (XII), F. 142°, durch Nitrieren von 30 g II mit HNO<sub>3</sub> in Eisessig unter Eiskochsalzkühlung, gelbe Nadeln aus Eisessig; 31,5 g. — *6-Nitro-8-methoxyumarin*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, F. 203°, aus 12 g vorst. Verb. durch 17std. Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat bei 180—200° unter H<sub>2</sub>O-Ausschluß u. Gießen auf Eis, braune, nadelförmige Kristalle aus Eisessig; 5,5 g. — *6-Amino-8-methoxyumarin* (XI), C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, F. 167°, aus 2,5 g vorst. Verb. wie X, gelbe Kristalle aus verd. A.; 1,1 g. *Pikrat*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>, F. 228°, aus A. gelbe Nadeln. *Hydrochlorid*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 255°, gelbe Nadeln. *Acetylderiv.*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, F. 241°. — *6-Chlor-8-methoxyumarin*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Cl, F. 121—122°, aus 2 g vorst. Verb. durch Diazotierung u. Verkothen mit CuCl, aus A. gelbliche Nadeln. — *6-Brom-8-methoxyumarin*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Br, F. 115° (A.), analog vorst. Verb., bräunliche Nadeln. — *7-Methoxy-5,6-chinaldino- $\alpha$ -pyron* (*7'-Methoxychinaldino-[5'.6';5.6]- $\alpha$ -pyron*), C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, F. 237°, aus 1 g XI durch Stehen mit Paraldehyd in konz. HCl, aus sd. verd. A. gelbe Kristalle; 0,3 g. — *5-Nitro-2,3-dimethoxybenzaldehyd*, F. 115° (CH<sub>3</sub>OH), durch 3std. Kochen einer Mischung von 7,4 g XII, CH<sub>3</sub>J u. Chlf. mit Ag<sub>2</sub>O, Abfiltrieren u. Abdampfen; 4,5 g; Methylierung gelang nicht mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder CH<sub>3</sub>J in Alkali. — *5-Nitro-2,3-dimethoxyzimtsäure*, F. 228° (Eisessig), aus 5 g vorst. Verb. durch 2std. Kochen mit Malonsäure in Pyridin + Piperidin (CO<sub>2</sub>-Entw.), 10 Min. Erhitzen auf freier Flamme, Gießen auf Eis + HCl nach Erkalten; 4,2 g. *Äthylester*, F. 111°. — *2,3-Dimethoxybenzaldehyd*, durch Zutropfen von 172 g (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu einer sd. alkal. Lsg. von 91 g II; 95 g. — *6-Nitro-2,3-dimethoxybenzaldehyd* (IV), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N, F. 110°, aus 15 g vorst. Verb. in Eisessig + HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) u. kurzes Erwärmen; aus dem bei Abkühlen anfallenden Gemisch (211 g) durch Erhitzen mit p-Toluidin bis zur beginnenden H<sub>2</sub>O-Abscheidung, Zusatz von A. u. Kochen bis zur Lsg., nach Abfiltrieren des bei Abkühlen zuerst anfallenden *5-Nitro-2,3-dimethoxybenzyliden-p-toluidins*, F. 143°, durch Zers. des langsamer auskristallisierenden *6-Nitro-2,3-dimethoxybenzyliden-p-toluidins*, F. 104°, mit sd. konz. HCl; entstand ferner aus V (Isomeres A) durch Auflösen in Sodalg., Übersichten mit Bzl. u. Schütteln mit ca. 6%ig. KMnO<sub>4</sub>; aus der Bzl.-Schicht; liefert mit Aceton + NaOH ein Indigoderivat. — *5-Nitro-2,3-dimethoxybenzaldehyd*, F. 115°, aus dem entsprechenden Toluidin. — *2-Benzolsulfonyl-3-methoxybenzaldehyd*, F. 121°, durch Behandeln von 10 g II in 15%ig. NaOH mit 14 g Benzolsulfonylchlorid (1 Std. schütteln) u. Gießen in W., glänzende Platten aus A.; 10,5 g. — *6-Nitro-2-benzolsulfonyl-3-methoxybenzaldehyd*, F. 145°, aus vorst. Verb. u. rauchender HNO<sub>3</sub> bei 0° u. Gießen in W., gelbliche Nadeln aus A.; ließ sich weder mit HCl noch mit Alkali in XII überführen; ergab kein identifizierbares Prod. bei Kondensation mit Malonat in Pyridin u. Piperidin. — *o-Vanillinacetat*, F. 76°; 11,5 g aus 10 g II. — *4-Nitro-o-vanillin* (VIII), C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N, F. 92—93°, durch langsames Zufügen von vorst. Verb. zu HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5:1) unter 0°, Gießen auf Eis, Extrahieren mit Bzl., Abdampfen, Aufnehmen in 2%ig. sd. NaOH, Ansäuern u. fraktionierte Krist. aus sd. Eisessig; gelbe Nadeln; 1,1 g. Als schwerer lösl. Prod. 0,35 g *6-Nitro-o-vanillin*, F. 71—72°, FeCl<sub>3</sub>-Rk. rot; gibt mit NaOH u. Aceton dunkelblaue Färbung. — *7-Nitro-8-methoxyumarin-*

carbonsäure-(3)-äthylester, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N, F. 146°, aus 2 g VIII, 3 g Malonester in Piperidin durch kurzes Erwärmen. Stehen unter Verschluss u. Gießen in verd. HCl; 1 g. Freie Säure, C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>N, F. 146° (Eisessig). — 7-Nitro-8-methoxyumarin (VII), C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N, F. 164—165°, aus 1 g vorst. Verb. durch Erhitzen mit Cu-Pulver u. Sand bis zur Rauchentw., Stehen, Extrahieren mit absol. A., Nadeln aus verd. A.; 0,5 g. — 5,6-Dimethoxy-3,4-dihydrocarbostyryl, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N, F. 173°, a) aus 1 g V-A durch langsame Red. mit 4%ig. Na-Amalgam, Abstumpfen mit Essigsäure u. Stehen; aus der Lsg. durch Ansäuern, Extrahieren mit Ae., bräunliche Kristalle aus A.; 0,45 g; b) aus 1,5 g V-B durch Red. wie vorst.; 1,1 g. — 8-Oxyumarin (XIII), (C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, F. 156°, aus 8,8 g I in Eisessig + HBr (D. 1,5) durch 6std. Kochen, Verdünnen mit W. u. Neutralisieren mit NaHCO<sub>3</sub>, Nadelbüschel aus sd. W.; konnte nicht aus Brenzcatechin u. Maleinsäure dargestellt werden. — 8-Oxy-7-nitroumarin, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>N, F. 224°, aus 1,1 g vorst. Verb. u. HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1) bei 0—5°, Rühren, Gießen in W.; gelbe Platten aus Eisessig; gibt bei Methylierung mit CH<sub>3</sub>J, Chlf. u. Ag<sub>2</sub>O VII. — 5,7-Dinitro-8-oxyumarin, C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, F. 196°, aus 5 g XIII in Eisessig u. rauchender HNO<sub>3</sub> bei Raumtemp., dann Zufügen von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gelbe Nadeln aus Eisessig; 0,6 g. — 5-Nitro-8-methoxyumarincarbonsäure-(3), C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>N, F. 203°, aus 8-Methoxyumarincarbonsäure-(3) u. HNO<sub>3</sub>, kurzes Erhitzen, 2std. Stehen u. Gießen in W., gelbe Kristalle; liefert bei Decarboxylierung IX. (Proc. nat. Inst. Sci. India 6. 641—69. 16/12. 1940. Madras, Presidency Coll.)

LEHWALD. 3211

K. R. Doraswamy und P. C. Guha, *Untersuchungen über Sulfanilamide*. 7. Mitt. N<sup>1</sup>- und N<sup>4</sup>-substituierte Sulfanilamide: N<sup>4</sup>-Sulfonylderivate des Sulfapyridins und Sulfathiazols. (6. vgl. C. 1946. II. 1413.) Durch Einw. der entsprechenden Sulfochloride auf Sulfapyridin bzw. Sulfathiazol in alkal. Lsg. werden die folgenden Sulfonylsulfapyridine bzw. Sulfonylsulfathiazole erhalten: Sulfonylsulfapyridine RSO<sub>2</sub>-NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N. R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-, F. 230°; R = p-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, F. 160°; R = p-CH<sub>3</sub>CONH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, F. 145—146°; R = p-H<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, F. 236—238°; R = m-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, F. 185°. — Sulfonylsulfathiazole RSO<sub>2</sub>-NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>-NH-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NS. R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-, F. 189°; R = p-H<sub>3</sub>C·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, F. 172°; R = p-CH<sub>3</sub>CONH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, F. 128—130°; R = p-H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, F. 210°; R = m-O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, F. 175°. (J. Indian chem. Soc. 23. 281—83. Aug. 1946. Bangalor, Ind. Inst. of Sci., Org. chem. Laborr.)

K. FABER. 3231

J. P. Wibaut, E. C. Kooyman und H. Boer, *Darstellung von 4-Pyridinaldehyd*. 57. Mitt. über Pyridin- und Chinolinderivate. (56. vgl. Recueil Trav. chim. Pays-Bas 63. [1944.] 231; vgl. auch C. 1944. II. 113.) Durch Umsetzung von Benzaldehyd mit 4-Methylpyridin (isoliert aus techn. Picolin) wurde 4-Styrylpyridin (I) erhalten. Bei der Einw. von Ozon auf I-Hydrochlorid in salzsaurer Lsg. wurde 4-Pyridinaldehyd im Gemisch mit Benzaldehyd, Benzoesäure u. Isonicotinsäure erhalten.

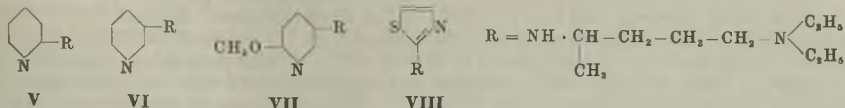
Versuche: 4-Styrylpyridin (I), F. 131° (aus Aceton), aus 4-Methylpyridin in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> (wasserfrei) u. Benzaldehyd u. Ansäuern mit HCl; nicht umgesetzten Benzaldehyd mit Wasserdampf entfernen, Rückstand alkal. stellen, nicht umgesetztes 4-Methylpyridin mit Wasserdampf entfernen u. mit A. extrahieren. — 4-Pyridinaldehyd (II), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ON, Kp.<sub>12</sub> 77,3—78,1°, Kp.<sub>16</sub> 82—83°, leicht lösl. in W. u. Ae., durch Einleiten von Ozon in eine Suspension von I in Salzsäure (25%ig.) u. Erwärmen im Wasserbad. II-Pikrat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ON·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, F. 168—169° (aus W.), durch Vermischen der Lsgg. von II u. Pikrinsäure in Ae. II-Phenylhydrazon, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>, F. 178° (aus 50%ig. A.), II u. Phenylhydrazin. II-Phenylhydrazon-Hydrochlorid, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>Cl, F. 270° (Zers.), (aus W.), aus II u. Phenylhydrazinhydrochlorid. II-p-Nitrophenylhydrazon, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, F. 270° (Zers.), aus II u. p-Nitrophenylhydrazin. II-p-Nitrophenylhydrazon-Hydrochlorid, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl, F. 303—304° (Zers.), (aus 50%ig. A.), aus II u. p-Nitrophenylhydrazin-Hydrochlorid. II ergibt nach der CANNIZZAROSCHEN Rk. 4-Pyridylmethanol u. Isonicotinsäure. 4-Pyridylmethanol-Pikrat, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>ON·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 137—139° (aus A.). (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64. 30—34. Juli/Aug. 1945. Amsterdam, Univ., Labor. voor Organ. Scheikunde.)

BOLLINGER. 3231

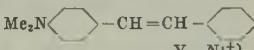

J. N. Ashley und J. F. Grove, *Beiträge zur Chemie synthetischer Antimalariamittel*. 1. Mitt. Einige δ-Diäthylamino-α-methylbutylaminoderivate des Pyridins und des Thiazols. Die in vielen Antimalariamitteln enthaltene δ-Diäthylamino-α-methylbutylaminogruppe wurde in Pyridin (I) u. Thiazol (II) eingeführt, um festzustellen, welchen Einfl. diese Vereinfachung des Mol. malariaakt. Verbb. auf die Wirksamkeit hat. Die Synthesen wurden durchgeführt: a) durch Kondensation eines prim. heterocycl. Amins mit dem Diäthylacetal von ε-Diäthylamino-β-pentanon (III) u.



Hydrierung des entstehenden Anils oder b) durch Kondensation der heterocycl. Bromverb. mit  $\delta$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylbutylamin (IV). Die dargestellten Basen V, VI, VII, VIII sind fl. u. bilden sehr hygroskop. Salze. Die Hydrochloride zeigten keine Wirksamkeit gegen *P. gallinaceum*-Infektion der Kücken, *Staph. aureus* in Ggw. von Blutserum oder gegen *T. equiperdum*-Infektion der Mäuse.



Versuche: 3-Aminopyridin, nach BINZ u. SCHICKH (C. 1935. I. 2535) aus 6-Chlor-3-nitropyridin (IX) mit Zn u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 40% (Ausbeute); oder aus IX mit  $\text{H}_2$ -Pd-CaCO<sub>3</sub>. — 3-Nitro-6-methoxyppyridin, aus IX mit NaOCH<sub>3</sub> analog dem 4-Methoxyderiv. (HAITINGER u. LIEBEN, Ber. dtsh. Chem. Ges. 18. [1885.] 930); Ausbeute quantitativ. — 3-Amino-6-methoxyppyridin, aus Vorst. durch katalyt. Red. nach BINZ u. SCHICKH (l. c.). — 2-Bromthiazol, durch Diazotieren von 2-Amino-thiazol in 30%ig. HBr nach WIBAUT u. JANSEN (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53. [1934.] 77); 45%. — *e*-Diäthylamino- $\beta$ -pentanon-diäthylacetal (III), Kp.<sub>18</sub> 116—118°, nach KÜHN (C. 1941. I. 2934). — 2- $\delta$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylbutylaminopyridin (V), C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>, Kp.<sub>25</sub> 194—203°, aus Brompyridin u. IV mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Cu-Bronze, Rückfluß, 180°, 20 Std., schwachgelbes Öl, Reinigung über das Dipikrat, C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Prismen aus Aceton-A., F. 149°. — 3- $\delta$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylbutylaminopyridin (VI), C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>, aus  $\alpha$ -Aminopyridin u. III mit NH<sub>4</sub>Cl bei einer von 140° auf 220° in 2 Std. steigenden Badtemp., nach Entfernung restlicher Ausgangsmaterialien u. nach Hydrierung des Rohprod. in Ggw. von 11%ig. Pt-Kohle bei 60°/30 at, 93 Min., schwachgelbes Öl, nach Reinigung über das Pikrat farblos, Kp.<sub>0.6</sub> 175—178°. — 3- $\delta$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylbutylamino-6-methoxyppyridin (VII), C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, Kp.<sub>20</sub> 218—222°, aus III u. 3-Amino-6-methoxyppyridin analog Vorst., fluoresciert stark grün; Pikrat ölig. — 2- $\delta$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylbutylaminothiazol (VIII), C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>S, Kp.<sub>1</sub> 150°, aus 2-Bromthiazol u. IV mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Cu-Bronze, 165°, 5 Std., höheres oder längeres Erhitzen mindert die Ausbeute, gereinigt über das Dipikrat, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>S·2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, Prismen aus Aceton-A., F. 137,5. (J. chem. Soc. [London] 1945. 768—69. Nov. Dagenham, May u. Baker Ltd.) OFFE. 3231

M. Q. Doja und Dhanushdhar Prasad, Die Cyaninfarbstoffe der Pyridinreihe. 2. Mitt. In Erweiterung früherer Unters. (vgl. C. 1941. I. 1166) über den Einfl. des Anions auf die opt. Eigg. der 2-[*p*-Dimethylaminostyryl]-pyridinalkylhalogenide der Formel werden die Verb. mit unverändertem X (Jodide), aber verschied. Y [Methyl-(I), Äthyl-(II), Me<sub>2</sub>N--CH=CH-] untersucht. Herst.: Propyl-(III) u. Butylgruppe (IV) in Ggw. von  $\alpha$ -Picolin mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in Ggw. von Piperidin. Die gelb bis orange gefärbten Verb. mit den verschied. Alkylgruppen zeigen Pleochroismus. Sie sind in W. u. A., nicht in Ae. u. Bzl. lösl.; die Löslichkeit nimmt in der Reihe I—IV ab. Die wss. Lsgg., die laut colorimetr. Messungen keinen systemat. Gang der Farbtiefe in der Reihe I—IV zeigen, färben Seide, Wolle u. Baumwolle orangegelb bis rot, jedoch nicht wasch- u. lichtecht. Die Stoffe I—IV wirken alle mehr oder weniger sensibilisierend auf photograph. Platten; bes. wirksam ist das (als Sensitin Z bezeichnete) Butyljodid, mit dessen Hilfe eine von 4350—5750 Å gleichmäßig empfindliche Schicht (ohne Grünlicke) erhalten wird. (J. Indian chem. Soc. 19. 125—29. März 1942. Patna, Science Coll., Chem. Labor.) RUDOLPH. 3231

S. M. McElvain und Gilbert Stork, Piperidinderivate. 15. Mitt. Die Darstellung von 1-Benzoyl-3-carbäthoxyppiperidon-(4). Eine Synthese von Gwacin. (14. vgl. C. 1939. II. 89.) Während sich Di-[ $\beta$ -carbäthoxyäthyl]-amin (I) (vgl. BOLYARD u. McELVAIN, [1929]) u. auch sein *N*-Acetyl- u. *N*-Nitrosoderiv. nur mit sehr schlechten Ausbeuten cyclisieren lassen, gelingt die cycl. Esterkondensation des *N*-Benzoylderiv. (II) zu 1-Benzoyl-3-carbäthoxyppiperidon-(4) (III) glatt (vgl. RUZICKA u. Mitarbeiter, [1920 u. 1922]). III gibt bei der katalyt. Red. eine stabile 4-Oxyverb. (wahrscheinlich trans-Form), deren energ. Dehydratisierung u. Verseifung zu Gwacin ( $\Delta^{3,4}$ -Tetrahydronicotinsäure) führt. Bei der Darst. von I aus Acrylester (IV) u. fl. NH<sub>3</sub> entsteht nebenher stets tert. Aminoester. Dieser läßt sich jedoch in Ggw. von Benzoyl-

chlorid (V) zu IV u. II pyrolysieren, wodurch die Ausbeute wesentlich verbessert wird.

Versuche: *Di-β-carbäthoxyäthyl-amin* (I), Kp.<sub>1-2</sub> 119—125°, aus 180 g IV u. 190 cm<sup>3</sup> fl. NH<sub>3</sub> (1—3 Std. bei Raumtemp., Autoklav.); n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4391; 44 % (Ausbeute). *N-Acetylderiv.*, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N, Kp.<sub>5</sub> 183—185°; zähes Öl. *N-Nitrosoderiv.*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>0.04</sub> 133—137°, hellgelbes, zähes Öl; 85 %. *N-Benzoylderiv.* (II), Kp.<sub>0.4</sub> 196—198°; a) durch 10std. Kochen von I u. V in Bzl., 80 %; b) durch 20std. Kochen von nachst. Amin mit V in Toluol neben nachst. Hydrochlorid, 90 %; c) durch 8std. Kochen von nachst. Amin mit V u. Tributylamin in Xylol, 78 %; d) aus dem rohen Gemisch von I u. nachst. Amin nach c), 55 %, bezogen auf eingesetztes IV oder 70 %, bezogen auf umgesetztes IV; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5040, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1282. — *Tri-β-carbäthoxyäthyl-amin*, Kp.<sub>1-2</sub> 150—164°, neben I; 80 g. *Hydrochlorid*, C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>NCl, F. 81—83°, neben II nach b); 87 %. — *1-Benzoyl-3-carbäthoxypiperidon-(4)* (III), C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, F. 54—56°, aus II, Na-Sand u. etwas absol. A. in sd. thiophenfreiem Bzl. (kurz rühren, 2 Std. nur kochen, 2 Std. rühren); das Rohprod. mit PAe. u. wenig Bzl. anreiben; 66 %. — *1-Benzoyl-3-carbäthoxy-4-oxypiperidin*, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N, F. 123—125° (Chlf./CCl<sub>4</sub>), aus III mit H<sub>2</sub> (2500 lbs. u. RANEY-Ni in A. bei 120°; 72 %; die Red. verläuft mit PtO<sub>2</sub> langsamer. — *Guvacinydrochlorid*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 304—305° (Zers.), durch 2std. langsames Durchleiten von HCl-Gas durch vorst. Verb. bei 180—200°; 84 %. *p-Toluolsulfonylderiv.*, F. 166—167°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1049—53. 18/6. 1946. Madison, Wis., Univ., Labor. of Organ. Chem.) G. PRACEJUS. 3231

**Gilbert Stork und S. M. McElvain, Piperinderivate. 16. Mitt. C-Alkylierung von 1-Benzoyl-3-carbäthoxypiperidon-(4). Synthese von 3-Äthylpiperidyl-(4)-essigsäureäthylester (dl-Cincholoiponäthylester).** (15. vgl. vorst. Ref.; 17. vgl. C. 1948. I. 68.) Im Gegensatz zu bas. β-Ketoestern ist *1-Benzoyl-3-carbäthoxypiperidon-(4)* (I) (als K-Enolat) einer C-Alkylierung in 3-Stellung zugänglich. Auf diesem Wege wurden *3-Äthyl-* (II), *3-Benzyl-* (III) u. *3-[γ-Phenoxypropyl]-1-benzoyl-3-carbäthoxypiperidon-(4)* (IV) gewonnen. Mit β-Phenoxyäthylhalogeniden gelang die C-Alkylierung nicht. Verseifung u. Ketonspaltung von II u. III ergab *3-Äthyl-* (V) bzw. *3-Benzylpiperidon-(4)*, während IV merkwürdigerweise weder decarboxyliert noch ins Semicarbazon übergeführt werden konnte. Katalyt. Hydrierung des Kondensationsprod. von *N-Benzoyl-V* mit Cyanessigestern (VI) u. nachfolgende Verseifung u. Decarboxylierung führte zum *dl-Cincholoipon*, dessen Äthylester sich im Kp., n<sub>D</sub>- u. D.-Wert prakt. nicht von der bekannten l-Verb. unterschied.

Versuche: *1-Benzoyl-3-benzyl-3-carbäthoxypiperidon-(4)* (III), C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N, F. 70 bis 72° (nach Anreiben mit PAe.), durch 10std. Kochen von I mit K-tert.-Butylat u. Benzylchlorid in tert. Butanol; 88 % (Ausbeute). *Semicarbazon*, C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 133—134°. — *1-Benzoyl-3-äthyl-3-carbäthoxypiperidon-(4)* (II), C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, Kp.<sub>0.03</sub> 160° (Bad), aus I u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J wie III; dickes Öl; 80 %. *Semicarbazon*, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 219—220°. — *3-Benzylpiperidon-(4)-hydrochlorid*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ONCl, F. 186—188° (Äthylacetat + wenig Ae.), durch 8std. Kochen von III mit 6n HCl; 70 %. — *1-Methyl-3-benzylpiperidon-(4)-hydrobromid*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>ONBr; F. 154—156° (Äthylacetat), durch 6std. Rühren von 2 g vorst. Verb. (freie Base) in Ae. mit CH<sub>3</sub>J u. wss. NaHCO<sub>3</sub>; 1 g. — *3-Äthylpiperidon-(4)* (V)-*Hydrochlorid*, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>ONCl, F. 157 bis 158° (A./Ae.), durch 10std. Kochen von II mit 6n HCl; 98 % (roh) bzw. 60 % (rein). — *1-Benzoyl-3-[γ-phenoxypropyl]-3-carbäthoxypiperidon-(4)* (?) (IV), C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>N, Kp.<sub>0.03</sub> 230° (Bad), aus 25,3 g I u. γ-Phenoxypropylbromid wie III (60 Std.); 32,6 g. — 90std. Rk. von I mit β-Phenoxyäthylbromid oder -jodid (analog III) ergab ein Prod. vom Kp.<sub>0.03</sub> 225° (Bad) u. 15,9 % OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Geh., das nicht mit Semicarbazid oder konz. HCl reagierte; das gleiche Prod. auch durch 90std. Erhitzen von I mit 1/2 Mol K-tert.-Butylat in tert.-Butanol. — *1-Benzylpiperidon-(4)* Kp.<sub>0.3</sub> 114—116°, aus 1-Benzyl-3-carbäthoxypiperidon-(4) in sd. 20 %ig. HCl; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5374, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0626. *Semicarbazon*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, F. 194—195°. — *1-Benzylpiperidyliden-(4)-cyanessigsäureäthylester*, durch 4std. azetrophe Kondensation von vorst. Keton mit VI in Ggw. von CH<sub>3</sub>COOH u. NH<sub>4</sub>-Acetat in Bzl. u. chromatograph. Reinigung. *Hydrochlorid*, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 146—148° (A./Ae.). — *1-Benzoyl-3-äthylpiperidyliden-(4)-cyanessigsäureäthylester*, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>0.05</sub> 215° (Bad), durch Rühren von V mit Benzoylchlorid in Chlf. u. wss. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> über Nacht, 12std. azetrophe Kondensation des rohen *N-Benzoylderiv.* von V (92 %) mit VI analog vorst. Verb. u. chromatograph. Reinigung; λ<sub>max</sub> 219 mμ; 81 %. — *1-Benzoyl-3-äthylpiperidyl-(4)-cyanessigsäureäthylester*, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>0.03</sub> 220° (Bad), aus vorst. Verb. u. H<sub>2</sub> in absol. A. in Ggw. von PtO<sub>2</sub>; 93 %. — *3-Äthylpiperidyl-(4)-essigsäureäthylester (dl-Cincholoiponäthylester)*, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>11</sub> 133—135°, durch 20std. Kochen von vor-



stehender Verb. mit konz. HCl, Eindampfen im Vakuum u. 24std. Kochen mit 10%ig. alkoh. HCl;  $n_D^{20}$  1,4672,  $D_4^{20}$  0,9910; 57,5%. Hydrochlorid,  $C_{11}H_{22}O_2NCl$ , F. 130—131° (Chlf./Äthylacetat). (J. Amer. chem. Soc. 68. 1053—57. 18/6. 1946.)  
G. PRACEJUS. 3231

William Barr und J. W. Cook, *Synthese von Piperidinderivaten*. I. Mitt. Die Red. von  $\gamma$ -Cyan- $\beta$ - $\gamma$ -diphenylbuttersäureäthylester mit ADKINS-Cu-Chromit bleibt nicht bei der  $\alpha$ -Pyridonstufe stehen, wie bei Verwendung von RANEY-Ni, sondern gibt 3,4-Diphenylpiperidin, wobei gleichzeitig der als Lösungsm. verwendete Alkohol das N-Atom alkyliert. Wird in Dioxan hydriert, so bildet sich ein Gemisch aus 3,4-Diphenyl-1-äthylpiperidin u. 4,5-Diphenylpyridon-(2). Hydrierung von Phenylacetonitril in A. ergibt  $\beta$ -Phenyltriäthylamin u. Bis-[ $\beta$ -phenyläthyl]-äthylamin. Analog wurden aus entsprechenden  $\gamma$ -Cyanestern 4-Phenyl-3-[ $p$ -methoxyphenyl]-, 4-Carbäthoxy-3-phenyl-, 3-Phenyl-3-[ $\gamma$ -äthoxypropyl]-1-äthylpiperidin u. 4-Phenyl-1-methyl-2-äthyldekahydroisochinolin hergestellt.

Versuche:  $\gamma$ -Cyan- $\beta$ - $\gamma$ -diphenylbuttersäureäthylester (I), F. 99°, a) durch MICHAEL-Kondensation zwischen 80 g Phenylacetonitril (IV) u. 120 g Zimtsäureäthylester in Ggw. von NaOH in 2 Std. bei 100°; 68 g; b) wie vorst. aus 100 g IV u. 150 g Ester mit  $NaOC_2H_5$ ; 80%. Freie Säure, F. 163,5°; bei Weiterhydrolyse mit konz.  $H_2SO_4$  in der Kälte  $\gamma$ -Carbaminyll- $\beta$ - $\gamma$ -diphenylbuttersäure (II),  $C_{17}H_{17}O_3N$ , F. 225° (Zers.), Nadeln aus A. + Essigsäure. Als weitere Prodd. bei vorst. a) die freie Säure (65 g) u. 24 g II, bei vorst. b) aus der Mutterlauge 4-Cyan-3,4,5-triphenylcyclohexanon-(2)-carbonsäureäthylester,  $C_{28}H_{25}O_3N$ , F. 207—208°, Prismen aus Aceton. —  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenylglutarimid (III),  $C_{17}H_{15}O_2N$ , F. 221—223°, aus II durch Erhitzen über den Schmelzpunkt. —  $\delta$ -Acetamido- $\beta$ - $\gamma$ -diphenylvaleriansäureäthylester,  $C_{21}H_{25}O_3N$ , F. 74—75° (A.), aus I durch 6tägiges Hydrieren über ADAMS-Pt in Acetanhydrid u. Zers. mit Eis + NaOH. — 3,4-Diphenyl-1-äthylpiperidin-A,  $C_{19}H_{23}N$ , F. 71°, durch Hydrieren von 20 g I in A. mit Cu-Chromit in 2 Std. bei 200°, Filtrieren, Einengen u. Gießen in verd. HCl; Ausäthern, Alkalisieren der wss. Lsg., Ausäthern, Abdest. u. Aufnehmen in A.; Prismen aus A.; 8 g. Hydrochlorid, F. 268° (Zers.), Nadeln. Aus der Mutterlauge durch Verdünnen u. Dest. des ausfallenden Öles Stereoisomeres-B, F. 30°, Kp., 155°; 4 g. Hydrochlorid,  $C_{19}H_{23}NCl$ , F. 273°. — Das B-Isomere entstand ferner bei Hydrierung wie vorst. in Dioxan; 20%. Daneben hierbei cis-4,5-Diphenylpyridon-(2),  $C_{17}H_{17}ON$ , F. 192—193°; Nadeln. Das A-Isomere entstand auch bei Hydrierung von III über Cu-Chromit bei 200°/200 at. — 3,4-Diphenyl-1-methylpiperidin,  $C_{18}H_{21}N$ , F. 80—81°, durch Hydrierung von 10 g I in  $CH_3OH$  wie vorst.; 4 g. — 3,4-Diphenyl-1-n-butylpiperidin, F. 58—59°, aus I in n-Butanol wie vorst.; Platten aus 50%ig. A.; Hydrochlorid,  $C_{21}H_{28}NCl$ , F. 211—212°, aus A. + Ae. Nadeln. — 4-Phenyl-3-[ $p$ -methoxyphenyl]-1-äthylpiperidin,  $C_{26}H_{29}ON$ , F. 57°, durch Kondensation von  $p$ -Methoxyphenylacetonitril u. Zimtsäureäthylester mit  $NaOC_2H_5$  zu  $\gamma$ -Cyan- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -[ $p$ -methoxyphenyl]-buttersäureäthylester ( $C_{26}H_{29}O_3N$ , F. 85°, Nadeln aus  $CH_3OH$ ; 100%), alk. Hydrolyse zur freien Säure ( $C_{18}H_{17}O_3N$ , F. 197—198°, Nadeln aus wss. Essigsäure) u. Hydrierung in A. wie oben; Prismen; 55%. Hydrochlorid,  $C_{26}H_{29}ONCl$ , F. 238°, aus A. + Ae. Nadeln. — 4-Carbäthoxy-3-phenyl-1-äthylpiperidin,  $C_{16}H_{23}O_2N$ , Kp., 102°, durch MICHAEL-Kondensation von IV u. Äthylmaleat zu  $\gamma$ -Cyan- $\gamma$ -phenylmethylbernsteinsäure-diäthylester (Kp., 185°, 75%) wie oben, nach 36std. Stehen gießen in W. u. ausäthern; dest. u. hydrieren wie oben. Daneben  $\alpha$ -4-Carbäthoxy-5-phenylpiperidon-(2), F. 162—163°. — 3-Phenyl-3-[ $\gamma$ -äthoxypropyl]-1-äthylpiperidin,  $C_{18}H_{25}ON$ , Kp., 126°, aus 20 g  $\gamma$ -Cyan- $\gamma$ -phenylpimelinonitril durch Stehen in HCl-gesätt. A., Kochen u. Filtrieren u. Hydrieren von 10 g des gebildeten  $\gamma$ -Cyan- $\gamma$ -phenylpimelin-säureäthylesters ( $C_{18}H_{23}O_4N$ , Kp., 162°; 22,5 g); 5,5 g. — 4-Phenyl-1-methyl-2-äthyldekahydroisochinolin,  $C_{18}H_{27}N$ , Kp., 135°, aus 20 g 1-Acetyl- $\Delta^1$ -cyclohexen + 20 g IV mit  $NaOC_2H_5$ , Stehen u. Gießen in W. u. Hydrieren von 10 g des gebildeten  $\alpha$ -2-Acetylcyclohexylphenylacetonitrils ( $C_{16}H_{19}ON$ , F. 120°; Rhomben aus A.; 22,5 g); 9,5 g. Pikrat,  $C_{18}H_{27}N \cdot C_6H_3O_7N_3$ , F. 187—190° (A. + Bzl.). — Hydrierung von 20 g IV in A. über Cu-Chromit, Filtrieren u. Einengen, Ausziehen mit HCl, Alkalisieren u. Extrahieren des Öles ergab aus den niedrigsd. Bestandteilen  $\beta$ -Phenyltriäthylamin, Pikrat,  $C_{18}H_{25}O_7N_4$ , F. 94°, aus A. gelbe, prismat. Nadeln; ferner aus den höhersd. Fraktionen Bis-[ $\beta$ -phenyläthyl]-äthylamin, Pikrat,  $C_{24}H_{29}O_7N_4$ , F. 121—122°. Hydrochlorid, F. 134—136°. Bei Hydrierung von IV in A. + Äthylacetat u. Rektifikation entstand  $\beta$ -Phenyläthylamin, Hydrochlorid  $C_{10}H_{15}NCl$ , F. 183—184°. Pikrat, F. 131—132°. Daneben ein Hydrochlorid  $C_{16}H_{20}NCl$ , F. 262 bis 263°, mit einem Pikrat  $C_{22}H_{22}O_7N_4$ , F. 151—152°, orangefarbene Nadeln (A.) (J. chem. Soc. [London] 1945. 438—41. Juli. Glasgow, Univ.) LEHWALD. 3231

**A. Langley Searles und H. G. Lindwall**, *Synthese von 3-Alkyl-4-methylchinolinen*. Die Rk. von Anilin mit  $\alpha$ -Methylacetoessigsäureester nach der Meth. von KNORR [1888] liefert hauptsächlich symm. Diphenylharnstoff u. Butanon neben wenig  $\alpha$ -Methylacetoacetanilid. Änderungen der experimentellen Bedingungen ergeben keine Verbesserungen. Die Darst. der  $\alpha$ -Alkylacetoacetanilide erfolgt daher aus dem N-Deriv. des Acetoacetanilids (I) u. dem Alkylhalogenid. Durch Behandlung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erfolgt Ringschluß zum 2-Oxy-3-alkyl-4-methylchinolin (II). Mit POCl<sub>3</sub> werden daraus die 2-Chlor-Deriv. erhalten, die unter der Einw. von Zn u. Essigsäure in die 3-Alkyl-4-methylchinoline übergehen. Die Nitrirung von II liefert die 6-Nitro-Derivate.  $\alpha$ -Benzylacetoacetanilid erfährt mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keinen Ringschluß.

Versuche:  $\alpha$ -n-Butylacetoacetanilid (III), C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, F. 88—89°, a) aus I u. Na in Bzl. (15 Std. am Rückfluß), nach Abdestillieren des Bzl. Zufügen von Butylbromid in absol. A. (1/2 Std. am Rückfluß); 62,4% (Ausbeute); b) aus Anilin,  $\alpha$ -n-Butylacetoessigsäureester u. Pyridin in Xylol (5 Std. am Rückfluß u. 6 Tage stehenlassen); 13,7%, daneben symm. Diphenylharnstoff; Nadeln aus Ligroin. —  $\alpha$ -n-Propylacetoacetanilid, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, F. 85—87,5°, aus I u. Propyljodid analog a); Nadeln nach sukzessiver Kristallisation aus W., Ligroin, Isopropyläther u. Ae.-P.Ae. 52,5%. —  $\alpha$ -Äthylacetoacetanilid, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, F. 106—108°; aus verd. A. Nadeln. —  $\alpha$ -Methylacetoacetanilid, F. 137—139°; Nadeln aus Bzl. u. danach W.; 66,5%. — 2-Methyl- $\alpha$ -äthylacetoacetanilid, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>3</sub> 178,5—181°; strohfarbened, viscoses Öl; 34,2%. —  $\alpha$ -Benzylacetoacetanilid, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, F. 111,5—113°; Nadeln aus verd. A. u. danach Ligroin; 75%. — 2-Oxy-3-n-butyl-4-methylchinolin (IV), C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ON, F. 170—171°, aus III u. vorgekühlter 98%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20 Std. bei Zimmertemp. stehenlassen, dann einige Min. auf dem Dampfbad), in Mischung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. u. zerkleinertem Eis gießen; aus verd. A. lange, seidige Nadeln; 89,4%. — 2-Oxy-3-n-propyl-4-methylchinolin, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ON, F. 175,5—177°; aus verd. A. Nadeln; 76%. — 2-Oxy-3-äthyl-4-methylchinolin, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ON, F. 228,5—229°; Nadeln aus verd. A. u. danach A.-Bzl.; 82%. — 2-Oxy-3,4-dimethylchinolin, F. 269—271°; aus 95%ig. A. Nadeln. — 2-Chlor-3-n-butyl-4-methylchinolin (V), C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>NCl, Kp.<sub>5</sub> 183 bis 183,5°, Kp.<sub>11</sub> 192—195°, aus IV u. POCl<sub>3</sub> (15 Min. bei 110°), in zerkleinertes Eis gießen; hellgelbes Öl; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5957; 68%. — 2-Chlor-3-n-propyl-4-methylchinolin, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>NCl, F. 79—80°; flache Nadeln aus verd. A.; 96%. — 2-Chlor-3-äthyl-4-methylchinolin, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>NCl, F. 83,5—85,5°; Nadeln aus verd. A.; 88%. — 3-n-Butyl-4-methylchinolin, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N, Kp.<sub>1</sub> 142—143,5°, aus V u. 90%ig. Essigsäure bei 40°, portionsweise Zugabe von Zn-Staub unter Rühren; hellgelbes Öl; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5803; 50%. Pikrat, F. 162,5—164° (Erweichung ab 156°); aus verd. A. leuchtend gelbe Nadeln. — 3-Äthyl-4-methylchinolin, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N, Kp.<sub>29</sub> 177—180°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,6033; 72,4%. Pikrat, F. 209—210° (Erweichung ab 201°); aus 95%ig. A. gelbe Nadeln. — 2-Oxy-3-n-butyl-4-methyl-6-nitrochinolin (VI), C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 259—260° (Erweichung ab 243°), aus IV, 98%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HNO<sub>3</sub> (D. 1,42) bei 0° (0,5 Std. bei Zimmertemp. stehenlassen), in Mischung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. u. zerkleinertem Eis gießen; gelbweiße Nadeln aus Äthylacetat. — 2-Oxy-3-äthyl-4-methyl-6-nitrochinolin, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 308,5—309,5°; gelbweißes, mikrokrist. Pulver aus o-Dichlorbenzol; 94%. — 2-Oxy-3,4-dimethyl-6-nitrochinolin, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 368—369° (unter Zers.); aus Nitrobenzol u. danach o-Dichlorbenzol gelbe Nadeln; 93%. — 2-Chlor-3-n-butyl-4-methyl-6-nitrochinolin, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 124—124,5°, aus VI analog V; hellrosa Nadeln aus verd. A.; 82%. — 2-Chlor-3,4-dimethyl-6-nitrochinolin, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 191—194°; aus A. u. danach Bzl. hellgelbe Nadeln. (J. Amer. chem. Soc. 68. 988—90. 18/6. 1946. New York, Univ., Nichols Labor.) MILSTER. 3231

**D. Stanley Tarbell**, *Die Synthese von 4,6- und 4,8-Dichlorchinolin*. 4,6- u. 4,8-Dichlorchinolin wurden, ausgehend vom p-Chloranilin u. o-Chloranilin, nach der Meth. von PRICE u. ROBERTS (vgl. C. 1946. II. 2197) hergestellt.

Versuche (FF. korr.):  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\beta$ -[2-chloranilino]-acrylsäureäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>NCl, F. 92—93° (A.), aus o-Chloranilin u. Äthoxymethylmalonester, 1 Std. bei 120—130°. —  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\beta$ -[4-chloranilino]-acrylsäureäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>NCl, F. 81—82° (A.), analog vorst. Verbindung. — 3-Carbäthoxy-4-oxy-8-chlorchinolin, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 253—254° (A.), aus vorvorst. Verb. durch 6std. Kochen in Diphenyläther; 63% (Ausbeute). — 3-Carbäthoxy-4-oxy-6-chlorchinolin, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 303—305° (Zers., Nitrobenzol), analog vorst. Verbindung. — 4-Oxy-8-chlorchinolin-3-carbonsäure, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 248—250° (Zers.), aus vorvorst. Verb. u. 10%ig. KOH, 1 1/2 Std. unter Rückfluß; 93%. — 4-Oxy-6-chlorchinolin-3-carbonsäure, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. ~250° (Zers.), analog vorst. Verbindung;



quantitativ. — 4-Oxy-8-chlorchinolin, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ONCl, F. 212—213° (Eisessig), aus vorst. Verb. durch Erhitzen auf 260—280°; 85%. — 4-Oxy-6-chlorchinolin, F. 261 bis 263°, analog vorst. Verb.; 92%. — 4.8-Dichlorchinolin, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NCl<sub>2</sub>, F. 155—156° (A.), aus vorst. Verb. u. PCl<sub>5</sub> in POCl<sub>3</sub>, 30 Min. bei 130—140°; 57%. — 4.6-Dichlorchinolin, F. 104—105°, analog vorst. Verbindung; 74%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1277—78. 19/7. 1946. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.)

WALTER SIMON. 3231

Robert C. Elderfield, Walter J. Gensler, Thomas H. Bembry, Chester B. Kremer, Frederick Brody, Howard A. Hageman und James D. Head, *Versuche zur Synthese von 4-Oxy- und 4-Chlorchinolinen aus β-Anilinopropionsäuren*. Bei der Anlagerung von Acrylester an p-Anisidin entsteht β-[p-Anisidino]-propionsäureäthylester (I); er läßt sich verseifen zur freien Säure, die man auch durch Anlagerung von Acrylonitril an p-Anisidin u. anschließende Hydrolyse erhält. Sowohl der Ester als auch die Säure lassen sich acetylieren. Cyclisierung des Acetylprod. liefert in geringer Ausbeute 4-Oxy-6-methoxy-1.2-dihydrochinolin. — Durch Tosylierung von I u. anschließender Verseifung oder durch Umsetzung von N-Tosylanisidin mit β-Chlorpropionsäure erhält man N-Tosyl-β-[p-anisidino]-propionsäure (II). Ihre Behandlung mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> führt zum 4-Oxy-6-methoxy-N-tosyl-1.2-dihydrochinolin, während die Rk. von II mit POCl<sub>3</sub> zum 4-Chlor-6-methoxy-N-tosyl-1.2-dihydrochinolin führt. —

Versuche (FF. korr.): β-[p-Anisidino]-propionsäureäthylester (I), C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,6</sub> 153—158°, aus p-Anisidin u. Acrylsäureäthylester in Eisessig, 8—10 Std. auf dem Wasserbad; etwa 60% (Ausbeute). Daneben entsteht N-N-Di-[β-carbäthoxyäthyl]-p-anisidin, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N, Kp.<sub>0,6</sub> 175—185°. — β-[m-Chloranilino]-propionsäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCl, Kp.<sub>0,2</sub> 155—160°, analog I; 57%. — Verb., F. 135—136° (Bzl.), aus I durch Erhitzen auf 255—257° u. Abdestillieren der bei 193°/0,5 mm sd. Fraktion. — Verb., F. 86,5—88° (Äthylacetat), aus I, mehrere Std. bei Zimmertemp. im Vakuum. — β-[p-Anisidino]-propionitril, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,7</sub> 247°, aus p-Anisidin u. Acrylonitril in Eisessig, 12 Std. unter Rückfluß; 70%. — β-[p-Anisidino]-propionsäure, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, F. 87—88° (Bzl.), aus I u. wss. NaOH, 30 Min. unter Rückfluß; 47%; oder in geringer Ausbeute aus vorst. Verb. durch saure oder alkal. Verseifung. — N-Tosyl-β-[p-anisidino]-propionsäure (II), F. 81—82° (Bzl.), aus I u. Tosylchlorid in wss. NaOH auf dem Wasserbad; oder aus Tosylanisidin u. Chlorpropionsäureäthylester in wss. NaOH, 24 Std. bei 90°; 50%. — N-Benzyl-β-[p-anisidino]-propionsäureäthylester, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>0,4</sub> 179—180°, aus Benzylanisidin u. Acrylsäureäthylester in Eisessig, 12 Std. unter Rückfluß; 90%. — N-Acetyl-β-[p-anisidino]-propionsäure, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, F. 86,5—88,5° (Äthylacetat), aus β-[p-Anisidino]-propionsäure, Eisessig u. Essigsäureanhydrid, 3 Std. unter Rückfluß; oder aus I, Eisessig u. Essigsäureanhydrid in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6 Std. unter Rückfluß; 63%. — N-Benzoyl-β-[p-anisidino]-propionsäure, aus I u. Benzoylchlorid in 65%ig. A. in Ggw. von Na-Acetat bei 10° u. Hydrolyse mit 15%ig. NaOH, dunkelrotes Öl; 76%. — 4-Oxy-6-methoxy-1.2-dihydrochinolin, F. 113—114°, aus vorst. Verb., P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. Diatomeerde in Xylol, 3 Std. unter Rückfluß, u. 2std. Kochen der Neutralfraktion mit konz. HCl in Eisessig; oder aus N-Tosyl-β-[p-anisidino]-propionsäure u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Toluol u. Hydrolyse des entstehenden 1-Tosyl-4-oxy-6-methoxy-1.2-dihydrochinolins, F. 124—125°, mit HCl/Eisessig. — 1-Acetylchlor-6-methoxydihydrochinolin, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>3</sub>, F. 115,5—116,5° (CH<sub>3</sub>ON), aus N-Acetyl-β-[p-anisidino]-propionsäure u. PCl<sub>5</sub> in Bzl., 2 Std. bei Zimmertemp. u. 5 Min. auf dem Wasserbad, u. Rk. mit SnCl<sub>4</sub> in Bzl., 45 Min. bei 0°. — 1-Tosyl-4-chlor-6-methoxy-1.2-dihydrochinolin, C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NSCl, F. 243—244° (A./Bzl.), aus II u. POCl<sub>3</sub>, 15 Min. auf dem Wasserbad. Liefert beim 4std. Kochen mit Eisessig/HCl eine Verb., C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ONCl, F. oberhalb 300°. Verwendet man als Ausgangsprod. über den Ester hergestellte II, so erhält man ein bei 242—243° schmelzendes Prod., dessen Hydrolyse eine Verb., C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ONCl, F. 239° (A.), liefert. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1259—63. 19/7. 1946. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.)

WALTER SIMON. 3231

Robert C. Elderfield, Walter J. Gensler, Thomas H. Bembry, Chester B. Kremer, James D. Head, Frederick Brody und Roger Frohardt, *Synthese von 2-Phenyl-4-chlorchinolinen*. Bei der Rk. von Benzo-p-anisidid mit PCl<sub>5</sub> entsteht Benzo-p-anisididiminocchlorid, welches mit Malonester reagiert zum 2-Phenyl-3-carbäthoxy-4-oxy-6-methoxychinolin. Dessen Verseifung, Decarboxylierung u. Chlorierung führt zum 2-Phenyl-4-chlor-6-methoxychinolin. Analog wurden 2-Phenyl-4-chlor-7-methoxychinolin u. 2-Phenyl-4.7-dichlorchinolin erhalten. Für letztere Verb. wurden drei weitere Synthesen beschrieben. — Außerdem wurde das 2-[4'-Nitrophenyl]-4-chlorchinolin hergestellt.

Versuche (FF. korr.): *Benzo-p-anisididiminchlorid*, F. 63—64°, Kp.<sub>2</sub> 180 bis 181°, aus Benzo-p-anisid u. PCl<sub>5</sub>, 4 Std. unter Rückfluß; 82% (Ausbeute). — *2-Phenyl-3-carbäthoxy-4-oxyl-6-methoxychinolin*, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, F. 248—249° (A.), aus vorst. Verb. u. Na-Malonester in Toluol, 4 Std. unter Rückfluß, u. 4std. Erhitzen des rohen Prod. auf 150—170°; 38%. — *2-Phenyl-4-oxyl-6-methoxychinolin*, F. 289—290° (verd. Essigsäure), aus vorst. Verb. durch Verseifung u. Erhitzen der rohen Säure, 4 Std. bei 235—300°; quantitativ. — *2-Phenyl-4-chlor-6-methoxychinolin*, F. 109—110° (Aceton), aus vorst. Verb. u. POCl<sub>3</sub>/PCl<sub>5</sub>, 1½ Std. unter Rückfluß; 46%. — *Benzo-m-chloranilid*, F. 117—119°, aus m-Chloranilin u. Benzoylchlorid in 30%ig. alkoh. NaOH; 93%. — *Benzo-m-chlorphenylimidochlorid*, Kp.<sub>2</sub> 178—181°, analog dem Anisidid; 85%. — *2-Phenyl-3-carbäthoxy-4-oxyl-7-chlorchinolin*, F. 237—240° (A.), analog der 6-Methoxyverbindung. — *2-Phenyl-4-oxyl-7-chlorchinolincarbonensäure-(3)*, F. 345°, aus vorst. Verb. u. 20%ig. NaOH, 4 Std. unter Rückfluß; 95%. — *2-Phenyl-4,7-dichlorchinolin (I)*, C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NCl<sub>2</sub>, F. 101—101,5° (A.), a) aus vorst. Verb. u. POCl<sub>5</sub> unter Rückfluß; 40%; b) aus 2-Phenyl-4-amino-7-chlorchinolin durch Diazotierung mit NaNO<sub>2</sub> in HCl bei -20°, langsames Erwärmen u. Zugabe von Wasser; 10%; c) aus β-Methoxyzimtsäureäthylester u. m-Chloranilin, 5 Std. auf dem Wasserbad, Erhitzen des rohen Prod. mit Dowtherm A, 3 Std. bei 250° u. Rk. des rohen Prod. mit POCl<sub>3</sub>; d) aus m-Chloranilin u. Benzoylessigsäureäthylester in Dowtherm A, 10 Std. unter Rückfluß, u. Rk. des rohen Prod. mit POCl<sub>3</sub>; 3—5%. — *2-Phenyl-7-chlorchinolin-4-carbonsäurehydrazid*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 245—245,5° (A.), aus 2-Phenyl-7-chlorcinchoninsäureäthylester u. 85%ig. Hydrazinhydrat, 36 Std. unter Rückfluß. — *2-Phenyl-7-chlorchinolyl-4-isocyanat*, C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 106,5° (Pae.), aus vorst. Verb. u. NaNO<sub>2</sub> in HCl bei -3°; 45%. — *2-Phenyl-4-amino-7-chlorchinolinäthylurethan*, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 148,5°, aus vorst. Verb. u. absol. A., 2 Std. unter Rückfluß; 60%. — *2-Phenyl-4-amino-7-chlorchinolin*, F. 175—180°, aus vorst. Verb. u. konz. HCl, 8 Std. unter Rückfluß. — *Benzo-m-anisididiminchlorid*, Kp.<sub>2</sub> 155—156°. — *2-Phenyl-3-carbäthoxy-4-oxyl-7-methoxychinolin*, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, F. 232—233° (A.), aus vorst. Verb. analog dem 6-Methoxyderivat; 35%. — *Anil der Benzoylessigsäure mit 2-Amino-4-methoxybenzoesäure*, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N, F. 264—265° (Aceton/A.), aus vorst. Verb. u. 20%ig. KOH, 4 Std. unter Rückfluß. — *2-Phenyl-4-oxyl-7-methoxychinolincarbonensäure-(3)*, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, F. 238—240° (Eisessig), aus vorst. Ester durch Verseifung. — *2-Phenyl-4-oxyl-7-methoxychinolin*, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, F. 282—283° (A.), aus vorst. Verb. durch Erhitzen auf 360°; 90%. — *2-Phenyl-4-chlor-7-methoxychinolin*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ONCl, F. 101 bis 101,5° (Aceton), aus vorst. Verb. u. POCl<sub>3</sub>, Nadeln; 43%. — *2-Phenyl-7-methoxychinolin*, F. 51—52° (A.), a) aus vorst. Verb. durch Hydrierung über Pd/CaCO<sub>3</sub> in A., 1½ Stunden; b) durch Kondensation von m-Anisidin mit Brenztraubensäure u. Benzaldehyd zur *2-Phenyl-7-methoxychinolincarbonensäure-(4)*, F. 237—238°, u. deren Erhitzen mit Cu-Pulver über den Schmelzpunkt. — *2-Phenyl-7-oxychinolin*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ON, F. 228—229° (Aceton), aus vorst. Verb. u. 48%ig. HBr in Eisessig, 6 Std. unter Rückfluß, Nadeln. — *2-[3'-Sulfonamidophenyl]-4,7-dichlorchinolin*, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·SCl<sub>2</sub>, F. 227—228° (A.), aus I u. Chlorsulfonsäure, 1 Std. bei 160—170°, u. Rk. des rohen Sulfonylechlorids mit wss. NH<sub>3</sub>, 1 Std. bei 0°, 1 Std. auf dem Wasserbad; 70—80%. Gibt bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in n-NaOH unter Rückfluß *m-Sulfonamidobenzoensäure*, F. 244,5—245° (W.). — *2-[4'-Nitrophenyl]-3-carbäthoxy-4-oxychinolin*, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 248—251° (A.), aus p-Nitrobenzanilid u. Na-Malonester in Toluol unter Rückfluß u. 3std. Kochen des rohen Prod. in Dowtherm A; 55%. — *2-[4'-Nitrophenyl]-4-oxychinolincarbonensäure-(3)*, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 220° (Zers.), aus vorst. Verb. durch Verseifung mit 10%ig. NaOH. — *2-[4'-Nitrophenyl]-4-oxychinolin*, F. 265—270°, aus vorst. Verb. durch Erhitzen auf 280°; 97%. — *2-[4'-Nitrophenyl]-4-chlorchinolin*, C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 149—150° (A.), aus vorst. Verb. u. POCl<sub>3</sub> unter Rückfluß; 55%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1272—76. 19/7. 1946.)

WALTER SIMON. 3231

**Robert C. Elderfield und John B. Wright, 3-Phenyl-4-chlor- und 3-Phenyl-4,7-dichlorchinolin.**

Versuche (FF. korr.): *3-Phenyl-4-oxychinolin*, F. 259—260°, aus α-Phenyl-α-formylessigsäureäthylester u. Anilin, über Nacht bei Zimmertemp. u. Cyclisierung des Prod. in Diphenyl-Diphenyläther 26: 74, 5 Std. bei 230—240° unter N<sub>2</sub>; 50% (Ausbeute). — *3-Phenyl-4-chlorchinolin*, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>NCl, F. 74—75° (CH<sub>3</sub>OH), aus vorst. Verb. u. POCl<sub>3</sub> unter Rückfluß, Nadeln; 95%. — *3-Phenyl-4-oxyl-7-chlorchinolin*, C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>ONCl, F. 360,5—361,5° (A.), analog vorvorst. Verb. aus m-Chloranilin, Nadeln; 36,5%. — *3-Phenyl-4,7-dichlorchinolin*, C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NCl<sub>2</sub>, F. 121—122° (CH<sub>3</sub>OH/A.), analog vorvorst. Verbindung. — *4-Chlor-N-benzoylanthranilsäure*, F. 222—223°



(Eisessig), aus vorverst. Verb. durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in wss.  $\text{KOH}$ , 5 Std. unter Rückfluß. Liefert bei der Hydrolyse mit konz.  $\text{HCl}$ , 2 Std. im Autoklaven bei 130—150°, Benzoesäure u. 4-Chloranthranilsäure, F. 234—235° (A., Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 68. 1276—77. 19/7. 1946.) WALTER SIMON. 3231

**Reynold C. Fuson** und **Donald M. Burness**, *Eine neue Synthese von 2-Aryl-4-oxychinolinen*. Durch Rk. von Anthranilsäure oder deren Estern mit Acetaten von Acylophenonen wurden 2-Aryl-4-oxychinoline, z. B. 7-Chlor-4-oxy-2-phenylchinolin, hergestellt.

Versuche (FF. korr.): Acetophenondiäthylacetal (1),  $\text{Kp}_{15}$  101,5°, nach ADKINS u. PFEIFFER (vgl. J. Amer. chem. Soc. 53. [1931.] 1048)  $n_D^{20}$  1,4773; 75,3% (Ausbeute) — 4-Oxy-2-phenylchinolin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}$ , F. 259—260° (A.), a) aus Anthranilsäureäthylester u. vorst. Verb. in Diphenyläther, 30 Min. bei 120°, 30 Min. bei 200° u. 10 Std. unter Rückfluß unter  $\text{N}_2$ ; 84%; b) aus Anthranilsäure u. I in Diphenyläther, 17 Std. unter Rückfluß; 50,7%; c) aus Anthranilsäureäthylester u. Acetophenon in Diphenyläther, 70 Min. bei 250° u. über Nacht unter Rückfluß; 9,7%. Weiße Plättchen u. gelbe Prismen. — 4-Chloranthranilsäureäthylester,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}$ , F. 35,5—36,0° (PAe.), aus 2,4-Dichlorbenzoesäure nach D. R. P. 244207 u. Veresterung mit A. in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $n_D^{20}$  1,5760; 64,5%. — 7-Chlor-4-oxy-2-phenylchinolin,  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{ONCl}$ , F. 361—362°, analog vorverst. Verbindung; 74%; oder aus vorst. Verb. u. I in Diphenyläther, 3 Std. bei 100°, 8 Std. unter Rückfluß unter  $\text{N}_2$ ; 48%; blaßgelbe Kristalle. — 4,7-Dichlor-2-phenylchinolin, F. 99—100,5° (A.), aus vorst. Verb. u.  $\text{POCl}_3$ , 2 Std. unter Rückfluß; 94,5%. — 4-Oxy-3-methyl-2-phenylchinolin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}$ , F. 283—285°, a) aus Anthranilsäureäthylester u. Propiophenondiäthylacetal in Diphenyläther, 30 Min. bei 140°, 30 Min. bei 200°, 18 Std. unter Rückfluß u.  $\text{N}_2$ ; 52,6%; b) aus Anthranilsäure in analoger Weise; 69,5%, Nadeln. — p-Chlor- $\alpha$ -äthoxystyrol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OCl}$ ,  $\text{Kp}_{28}$  132—134°, aus p-Chloracetophenon u. Orthoameisensäureäthylester analog PFEIFFER u. ADKINS (l. c.),  $n_D^{20}$  1,5402,  $D_4^{20}$  1,009; 76%. — 2-[p-Chlorphenyl]-4-oxychinolin,  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{ONCl}$ , F. 340—342°, aus vorst. Verb. u. Anthranilsäureäthylester in Diphenyläther; 74,2% (J. Amer. chem. Soc. 68. 1270—72. 19/7. 1946. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) WALTER SIMON. 3231

**Charles C. Price** und **Royston M. Roberts**, *Die Synthese von 4-Oxychinolinen*. 1. Mitt. Über Äthoxymethylenmalonester. Bei der Kondensation von arom. Aminen, z. B. m-Chloranilin, mit Äthoxymethylenmalonester entstehen Carbäthoxyanilinoacrylsäureester, z. B.  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\beta$ -m-chloranilinoacrylsäureäthylester, die sich durch Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln cyclisieren lassen zu 4-Oxychinolin-3-carbonsäureestern, z. B. zum 3-Carbäthoxy-7-chlor-4-oxychinolin. Deren Verseifung u. anschließende Decarboxylierung führt zu den entsprechenden 4-Oxychinolinen, z. B. zum 7-Chlor-4-oxychinolin. In analoger Weise erhält man, ausgehend vom 3-Aminopyridin, das 4-Oxy-1,5-naphthyridin.

Versuche (FF. unkorrt.):  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\beta$ -[p-anisidino]-acrylsäureäthylester, F. —10 bis —15°, aus p-Anisidin u. Äthoxymethylenmalonsäureäthylester bei 130°, Kristalle. — 3-Carbäthoxy-4-oxy-6-methoxychinolin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ , F. 274—277° (50%ig. A.), aus vorst. Verb. durch 45 Min. Kochen in Dowtherm; 65% (Ausbeute). — 4-Oxy-6-methoxychinolincarbonsäure-(3), F. 271—272°, aus vorst. Verb. u. 18%ig.  $\text{HCl}$ , 1 Std. unter Rückfluß. — 4-Oxy-6-methoxychinolin, F. 239—240° (W.), aus vorst. Verb. durch Erhitzen auf 270—275°, Nadeln. — 4-Chlor-6-methoxychinolin, F. 74—75°, aus vorst. Verb. u.  $\text{POCl}_3$ ; 67%. —  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\beta$ -m-chloranilinoacrylsäureäthylester,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$ , F. 55—56°, aus m-Chloranilin u. Äthoxymethylenmalonsäureäthylester, 1 Std. bei 100°, Nadeln. — 3-Carbäthoxy-7-chlor-4-oxychinolin,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$ , F. 295—297°, aus vorst. Verb. durch 45 Min. Kochen in Diphenyläther; 80%. — 7-Chlor-4-oxychinolincarbonsäure-(3),  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}$ , F. 273—274° (A.), aus vorst. Verb. u. 10%ig.  $\text{NaOH}$ , 1 Std. unter Rückfluß; oder aus vorst. Verb. u. 18%ig.  $\text{HCl}$ , Nadeln; 100%. — 7-Chlor-4-oxychinolin,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{ONCl}$ , F. 270—272° (W.), aus vorst. Verb. durch Erhitzen auf 250—270°, Nadeln; 98%. — 4,7-Dichlorchinolin,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCl}_2$ , F. 84,5—85° (80%ig. A.), aus vorst. Verb. u.  $\text{POCl}_3$ ; 93%; oder aus vorst. Verb. durch Istd. Kochen in Dowtherm A, Zugabe von  $\text{POCl}_3$  u. Istd. Erhitzen auf 135—140°; 77,5%; oder aus m-Chloranilin u. Äthoxymethylenmalonester, 40 Min. bei 70—80°, Aufnehmen in sd. Dowtherm A, 30 Min. Kochen, Abkühlen auf 180°, Zugabe von 10%ig.  $\text{NaOH}$ ,  $\frac{1}{2}$  Std. Kochen, Ansäuern mit 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Abfiltrieren der Säure, Aufnehmen in Dowtherm A u. Istd. Kochen; 75%, seidige Nadeln. —  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\beta$ -[3,4-dimethylanilin]-acrylsäureäthylester,  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$ , F. 52—53,5° (PAe.), aus 3,4-Dimethylanilin u. Äthoxymethylenmalon-

ester, 25 Std. bei Zimmertemp. unter Vakuum, Mikrokristalle. — 4-Chlor-6.7-dimethylchinolin, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>NCl, F. 86—88° (PAe.), aus vorst. Verb. durch lstd. Kochen in Dowtherm A, Zugabe von 10%ig. NaOH, 3 1/2std. Kochen, Abtrennung der rohen Säure (79%), deren Erhitzen auf 270—280°, Überführung des Decarboxylierungsprod. in das Hydrochlorid (70%) u. dessen 45 Min. Erhitzen in einer Mischung aus PCl<sub>5</sub> u. POCl<sub>3</sub> auf 135°, Platten; 31%. — 4-[4-Diäthylamino-1-methylbutylamino]-6.7-dimethylchinolin, C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>, F. 122—123° (Skellysolve B), aus vorst. Verb. u. 4-Amino-1-diäthylaminopentan, 5 Std. bei 165—175°, Platten; 82%. — α-Carbäthoxy-β-[3-pyridylamino]-acrylsäureäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 63—65°, aus 3-Aminopyridin, Mikronadeln. — 3-Carbäthoxy-4-oxy-1.5-naphthyridin, F. 268° (Zers.), aus vorst. Verb. durch Cyclisierung; 79%. — 4-Oxy-1.5-naphthyridin-carbonsäure-(3), Zers.-P. 315°, aus vorst. Verb. durch Hydrolyse; 85%. — 4-Oxy-1.5-naphthyridin, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>, sublimiert bei 300—305°, aus vorst. Verb. durch Erhitzen. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1204—08. 19/7. 1946. Urbana, Univ., Noyes Chem. Labor.)  
WALTER SIMON. 3231

Walter M. Lauer, Richard T. Arnold, Burris Tiffany und John Tinker, *Die Synthese einiger Chlormethoxychinoline*. 4-Chlor-7-methoxychinolin, 4-Chlor-8-methoxychinolin u. 4.7-Dichlor-8-methoxychinolin wurden synthetisiert.

Versuche: 3-Carbäthoxy-4-oxy-7-methoxychinolin, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, F. 275° (Zers., Cyclohexanon), aus m-Anisidin u. Äthoxymethylenmalonester, 1 Std. bei 110—120°, Aufnehmen des Anils in Diphenyläther u. 20 Min. Erhitzen auf 240—250° im N<sub>2</sub>-Strom. — 4-Oxy-7-methoxychinolin, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N, F. 215° (W.), aus vorst. Verb. u. 10%ig. NaOH u. Decarboxylierung der freien Säure, F. 257—260°, durch Erhitzen auf 290°; 74% (Ausbeute). — 4-Chlor-7-methoxychinolin, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ONCl, F. 82—83° (A.), aus vorst. Verb., PCl<sub>5</sub> u. POCl<sub>3</sub>, 1/2 Std. unter Rückfluß. — o-Methoxyphenylaminomethylenmalonester, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N, F. 47,5—48,5° (PAe.), aus o-Anisidin u. Äthoxymethylenmalonester, 2 Std. bei 100° im N<sub>2</sub>-Strom. Quantitativ. — 3-Carbäthoxy-4-oxy-8-methoxychinolin, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, F. 234—236° (Cyclohexanon), aus vorst. Verb. u. Diphenyläther, 45 Min. unter Rückfluß im N<sub>2</sub>-Strom. — 3-Carboxy-4-oxy-8-methoxychinolin, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N, F. 280° (Zers., Cyclohexanon), aus vorst. Verb. u. wss. NaOH, 3 Std. unter Rückfluß. Quantitativ. — 4-Oxy-8-methoxychinolin, F. 168 bis 169° (W.), aus vorst. Verb. durch lstd. Kochen in Diphenyläther. — 4-Chlor-8-methoxychinolin, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>ONCl, F. 79—80° (A.), aus vorst. Verb., PCl<sub>5</sub> u. POCl<sub>3</sub>, 30 Min. bei 130—140°, dann bei 150—160°/20 mm. — 2-Chlor-6-nitroanisol, F. 55—57°, aus 2-Chlor-6-nitrophenol u. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Xylol in Ggw. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. — 2-Chlor-6-aminoanisol, Kp.<sub>10</sub> 112—116°, aus vorst. Verb. u. Fe-Pulver in wss.-alkohol. HCl, 7 Std. unter Rückfluß. Acetylderiv., C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 84—85°. — 3-Carbäthoxy-4-oxy-7-chlor-8-methoxychinolin, F. 225—240°, aus vorst. Verb. u. Äthoxymethylenmalonester durch Erhitzen in Diphenyläther. — 3-Carboxy-4-oxy-7-chlor-8-methoxychinolin, aus vorst. Verb. u. überschüssig. wss. NaOH. — 4-Oxy-7-chlor-8-methoxychinolin, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 222—223° (W.), aus vorst. Verb. durch Erhitzen in Diphenyläther, 45 Min. unter Rückfluß. — 4.7-Dichlor-8-methoxychinolin, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>ONCl<sub>2</sub>, F. 91—91,5°, aus vorst. Verb., PCl<sub>5</sub> u. POCl<sub>3</sub>, 15 Min. bei 130—140°. — 4.7-Dichlor-8-oxychinolin, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>ONCl<sub>2</sub>, F. 156,5° (A.), analog vorst. Verb. u. Zugabe von Eiswasser u. konz. HCl zum Reaktionsgemisch. — 4.7-Dichlor-8-methoxychinolin, F. 91—92°, aus vorst. Verb. u. CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1268—69. 19/7. 1946. Minneapolis, Univ., School of Chem.)

WALTER SIMON. 3231

G. Bryant Bachman und H. Harry Szmant, *Derivate des 6-Methoxy-8-aminochinolins*. Um den Einfl. von Substituenten auf die chemotherapeut. Aktivität zu prüfen, wurden 6-Methoxy-8-aminochinoline untersucht, die am Anino-N die Gruppen -C-C-N(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>) besitzen. Die pharmakol. Unterss. werden an anderer Stelle berichtet.

Versuche: Aminosubstituierte 6-Methoxy-8-aminochinoline (I) werden durch Kondensation von I mit entsprechenden Dialkylaminoalkylchlorid-Hydrochloriden (II) bei 60° dargestellt. II werden aus den dazugehörigen Aminoalkoholhydrochloriden u. Thionylchlorid erhalten. Die substituierten I sind als Hydrochloride bzw. Hexachloroplatinate isoliert worden. Sie besitzen alle gelbe oder orange Farben. Folgende substituierte I wurden dargestellt: 1. Seitenkette in 8-Stellung = —NH—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = —CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ·2HCl, F. 168—170°; diese Verb. wurde mit HBr hydrolysiert zum entsprechenden 6-Oxychinolinderiv., ·2HBr, F. 213—217°; R<sub>1</sub> = —CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> = —CH[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, ·2HCl, F. 174—176°; R<sub>1</sub> = —CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> = —CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ·2HCl, F. 118—119°; R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>



$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{—} \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , F. 218—219°;  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{—CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$   
 $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\cdot 3\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , F. 234—235°;  $\text{R}_1 = \text{—CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{R}_2 = \text{—CH}_2\text{CHCH}_2$   
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\cdot 2\text{HCl}$ , F. 180°;  $\text{R}_1 = \text{—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{—CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$   
 $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\cdot 2\text{HCl}$ , F. 215—217°;  $\text{R}_1 = \text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{—CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  
 $\cdot 2\text{HCl}$ , F. 236°;  $\text{R}_1 = \text{—CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{—CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\cdot 2\text{HCl}$ ,  
 F. 230°;  $\text{R}_1\text{R}_2 = \text{—COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{—}$ ,  $\cdot \text{HCl}$ , F. 231°. — 2. *Seitenkette in 8-*  
*Stellung* =  $\text{—NH—CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ ;  $\text{R}_1\text{R}_2 = \text{—CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ ,  
 $\cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , F. 205°. — 3. *Seitenkette in 8-Stellung* =  $\text{—NH—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NR}_1$ ,  
 $\text{R}_2$ ;  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\cdot 2\text{HCl}$ , F. 235°. — 4. *Seitenkette in 8-Stellung*  
 =  $\text{—NH—CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NR}_1\text{R}_2$ ;  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{—}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ , als Base isoliert,  
 Kp.<sub>0,3</sub> 200—205°;  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\cdot \text{HCl}$ , F. 234°. — 5. *Verbb. mit der*  
*Seitenkette —NH—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> in 8-Stellung* konnten nicht dargestellt  
 werden. — 6. *Seitenkette in 8-Stellung* =  $\text{—NH—CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NR}_1\text{R}_2$ ;  $\text{R}_1 = \text{—}(\text{CH}_2)_2$   
 $\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ,  $\cdot 2\text{HCl}$ , F. 154—155°;  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{—}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ,  
 $\cdot 2\text{HCl}$ , F. 206—207°;  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{—}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ,  $\cdot 2\text{HCl}$ , F. 216—219°;  $\text{R}_1 =$   
 $\text{—CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{—}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ,  $\cdot \text{HCl}$ , F. 220°;  $\text{R}_1 = \text{—CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{—}(\text{CH}_2)_5$   
 $\text{CH}_3$ ,  $\cdot \text{HCl}$ , F. 226—229°;  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{—CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ ,  $\cdot 2\text{HCl}$ , F. 232—233°;  
 $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{—CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\cdot \text{HCl}$ , F. 235°;  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{—}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ,  $\cdot 2\text{HCl}$ ,  
 F. 230°;  $\text{R}_1 = \text{—CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{—}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ ,  $\cdot \text{HCl}$ , F. 237°;  $\text{R}_1 = \text{—CH}_3$ ,  
 $\text{R}_2 = \text{—}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ,  $\cdot 2\text{HCl}$ , F. 232°;  $\text{R}_1 = \text{—}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{—CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ ,  
 $\cdot \text{HCl}$ , F. 234°;  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{—}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ,  $\cdot 2\text{HCl}$ , F. 235°;  
 $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{—CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ ,  $\cdot 2\text{HCl}$ , F. 229°. — 7. *Seitenkette in 8-Stellung*  
 =  $\text{—NH—CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ ;  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{—CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\cdot \text{HCl}$ , F. 230—231°;  
 $\text{R}_1 = \text{—}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{—}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ,  $\cdot \text{HCl}$ , F. 224—225°;  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{—}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ,  
 $\cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{R}_1 = \text{—CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{—}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ,  $\cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{R}_1 = \text{R}_2 =$   
 $\text{—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\cdot 2\text{HCl}$ , F. 237°. — 8. *Seitenkette in 8-Stellung* =  $\text{—NH—CH}_2\text{—}$   
 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NR}_1\text{R}_2$ ;  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{—CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ ,  $\cdot \text{HCl}$ , F. 233°. — 9. *Seitenkette in*  
*8-Stellung* =  $\text{—NH—CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NR}_1\text{R}_2$ ;  $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{—}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ,  $\cdot \text{HCl}$ ,  
 F. 231°. — 10. *Seitenkette in 8-Stellung* =  $\text{—NH-2-Chinolyl: 6-Methoxy-2-chinolyl,}$   
 $\cdot \text{HCl}$ , F. 236°; 6-Chlor-2-chinolyl,  $\cdot 2\text{HCl}$ , F. 282°. Bei den beiden letzten Verbb.  
 Kondensation bei 140°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 31—34. Jan. 1946. Lafayette,  
 Ind., Purdue Univ., Purdue Res. Found. and Dep. of Chem.) SCHÜRTE. 3231

Edgar A. Steck, Louis L. Hallock und Arnold J. Holland, *Chinoline*. I. Mitt.

Die Synthese von 3-Methyl-4-[1-methyl-4'-diäthylaminobutylamino]-chinolin und  
 einigen 6-substituierten Derivaten. Es wurden 6-substituierte 3-Methyl-4-[1'-methyl-  
 4-diäthylaminobutylamino]-chinoline zusammen mit ihren Zwischenprod. be-  
 schrieben. Die Synth. verläuft nach CONRAD U. LIMPACH [1887.] von den entsprechend  
 substituierten Anilinen u. Oxalpropionsäurediäthylester (I) über 3-Methyl-4-ox-  
 chinolin-2-carbonsäureäthylester, 3-Methyl-4-oxchinolincarbonsäure-(2), 3-Methyl-4-  
 oxychinolin u. 3-Methyl-4-chlorchinolin, das mit 1-Methyl-4-diäthylaminobutyl-  
 amin (II) umgesetzt wird.

Versuche: 3-Methyl-4-oxychinolin-2-carbonsäureäthylester, F. 178°, aus Anilin  
 u. I in Methylchlorid oder Eisessig bei 40—45° während 48 Std., Cyclisieren des in  
 78—95%ig. Ausbeute anfallenden orangebraunen öligen *Azomethins* in Mineralöl  
 bei 250° während 10 Min., Nadeln aus wss. A.; 85% (FF. korrr., Ausbeute an Roh-  
 prod.). 6-Chlorderiv., F. 251°, Nadeln aus A.; 95%. 6-Bromderiv., F. 251°. Blättchen  
 aus A.; 77%. 6-Methoxyderiv., F. 186°, Nadeln aus A.; 97%. 6-Äthoxyderiv.,  
 F. 194°, Nadeln aus A.; 95%. 6-Methylderiv., F. 183°, Nadeln aus Essigsäure; 92%.  
 — 3-Methyl-4-oxchinolincarbonsäure-(2), F. 300°, aus vorst. Verb., mikrokrist.  
 aus Propylenglykol (III); 90%. 6-Chlorderiv., F. 265° (Zers.), mikrokrist., schwach  
 gelb, aus Essigsäure; 95%. 6-Bromderiv., F. 257° (Zers.), Nadeln aus wss. A.;  
 100%. 6-Methoxyderiv., F. 263° (Zers.), mikrokrist., blaßgelb, aus III; 100%.  
 6-Äthoxyderiv., F. 249° (Zers.), mikrokrist. aus III; 90%. 6-Methylderiv., F. 252°  
 (Zers.), mikrokrist. aus III; 100%. — 3-Methyl-4-oxychinolin, F. 231°, aus vorst.  
 Verb. durch Decarboxylierung in Mineralöl bei 270°, Nadeln aus Aceton; 92%.  
 6-Chlorderiv., F. > 300°, Nadeln aus A.; 92%. 6-Bromderiv., F. > 300°, Nadeln aus  
 wss. A.; 95%. 6-Methoxyderiv., F. 257°, mikrokrist. aus A.; 86%. 6-Äthoxyderiv.,  
 F. 244°, Nadeln aus A.; 88%. 6-Methylderiv., F. 245°, hellgelbe Nadeln aus wss. A.;  
 94%. — 3-Methyl-4-chlorchinolin, F. 60°, aus vorst. Verb. mit  $\text{POCl}_3$ , sehr leicht  
 lösl., sublimiert in Nadeln; 95%. 6-Chlorderiv., F. 116°, Nadeln aus A.; 90%.

6-Bromderiv., F. 144°, Nadeln aus wss. A.; 95%. 6-Methoxyderiv., F. 88°, Nadeln aus wss. Methanol; 92%. 6-Äthoxyderiv., F. 72°, Nadeln aus wss. Methanol; 89%. 6-Methylderiv., F. 58°, Nadeln aus wss. A.; 92%. — 3-Methyl-4-[1'-methyl-4'-diäthylaminobutylamino]-chinolin, Kp.<sub>0,5</sub> 180°, aus vorst. Verb. u. II in Phenol bei 100—175° mit einer Spur NaJ während ca. 10 Std., citronengelbes Öl, 83%. 6-Chlorderiv., Kp.<sub>0,8</sub> 190°, goldgelbes Öl; 87%. 6-Bromderiv., Kp.<sub>0,8</sub> 196°, goldgelbes Öl; 87%. 6-Methoxyderiv., Kp.<sub>0,8</sub> 186°, goldgelbes Öl; 61%. 6-Äthoxyderiv., Kp.<sub>0,4</sub> 190°, hellgelbes Öl; 61%. 6-Methylderiv., Kp.<sub>0,5</sub> 177°, blaßgelbes Öl; 80%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 129—32. Jan. 1946. Rensselaer, N. Y., Winthrop Chem. Co., Inc.)  
RUNGE. 3231

Edgar A. Steck, Louis L. Hallock und Arnold J. Holland, *Chinoline*. 2. Mitt. Die Synthese von 8-substituierten 3-Methyl-4-[1'-methyl-4'-diäthylaminobutylamino]-chinolinen. (1. vgl. vorst. Ref., vgl. auch C. 1947. 1575.) Es werden 8-substituierte 3-Methyl-4-[1'-methyl-4'-diäthylaminobutylamino]-chinoline u. ihre Zwischenprodd. (Synth. nach mitgeteilter Meth.) beschrieben.

Versuche: 8-Substitutionsderiv. des 3-Methyl-4-oxychinolin-2-carbonsäure-äthylesters, aus den entsprechenden o-Anilinen u. Oxalpropionsäurediäthylester (FF. korrr., Ausbeute an Rohprodukt): 8-Chlorderiv., F. 88°, Nadeln aus Skellysolve A; 62%. 8-Bromderiv., F. 112°, blaßgelbe Prismen aus wss. Aceton; 59%. 8-Methoxyderiv., F. 128°, gelbweiße Nadeln aus wss. A.; 85%. 8-Äthoxyderiv., F. 150°, Prismen-Nadeln aus wss. Aceton; 73%. 8-Methylderiv., F. 126°, Nadeln aus A.; 87%. — Derivv. der 3-Methyl-4-oxychinolincarbonsäure-(2): 8-Chlorderiv., F. > 285°, gelbweiß, mikrokrist., aus wss. Propylenglykol (I); 100%. 8-Bromderiv., F. 234° (Zers.), gelbweiß, mikrokrist., aus I, 91%. 8-Methoxyderiv., F. 254° (Zers.), gelbweiß, mikrokrist., aus I; 88%. 8-Äthoxyderiv., F. 228° (Zers.), gelbliche Nadeln aus I; 90%. 8-Methylderiv., F. 244° (Zers.), Nadeln; 95%. — Derivv. des 3-Methyl-4-oxychinolins: 8-Chlorderiv., F. 220°, Nadeln aus wss. Aceton; 95%. 8-Bromderiv., F. 223°, Nadeln aus wss. A.; 92%. 8-Methoxyderiv., F. 217°, Nadeln aus wss. A.; 97%. 8-Äthoxyderiv., F. 204°, Nadeln aus wss. A.; 95%. 8-Methylderiv., F. 250°, prismat. Nadeln aus wss. A.; 96%. — Derivv. des 3-Methyl-4-chlorchinolins: 8-Chlorderiv., F. 103°, Nadeln aus wss. A.; 92%. 8-Bromderiv., F. 111°, Nadeln aus wss. A.; 95%. 8-Methoxyderiv., F. 84°, Blättchen aus wss. A.; 90%. 8-Äthoxyderiv., F. 64°, Nadeln aus wss. A.; 99%. 8-Methylderiv., F. 63°, Nadeln aus wss. A.; 92%. — Derivv. des 3-Methyl-4-[1'-methyl-4'-diäthylaminobutylamino]-chinolins: 8-Chlorderiv., Kp.<sub>0,8</sub> 206°, goldgelb; 80%. 8-Bromderiv., Kp.<sub>1,3</sub> 220°, orangegelb; 85%. 8-Methoxyderiv., Kp.<sub>0,8</sub> 201°, orangegelb; 78%. 8-Äthoxyderiv., F. 77°, mikrokrist., aus Skellysolve A; 89%. 8-Methylderiv., Kp.<sub>0,5</sub> 177°, gelb; 76%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 132—33. Jan. 1946.)  
RUNGE. 3231

Nathan L. Drake, Hugh J. Creech, John A. Garman, Stuart T. Haywood, Richard M. Peck, John O. van Hook und Edward Walton, *Synthetische Antimalariamittel. Die Herstellung bestimmter 4-Aminochinoline*. Die Darst. zahlreicher N-substituierter 4-Aminochinoline u. ihrer Salze aus den entsprechenden 4-Chlorchinolinen wird beschrieben.

Versuche: 7-Chlor-4-[4-diäthylamino-1-methylbutylamino]-carbostyryl, F. 223,1 bis 225°, aus 4.7-Dichlorcarbostyryl u. 1-Diäthylamino-4-aminopentan, 9 Std. bei 180°, Kristalle aus Benzol; 11% (Ausbeute). — Mischung aus 2-Chlor-4-[4-diäthylamino-1-methylbutylamino]-chinolindiphosphattrihydrat u. 4-Chlor-2-[4-diäthylamino-1-methylbutylamino]-chinolindiphosphattrihydrat, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>Cl·2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, F. 95—99°, aus 2.4-Dichlorchinolin u. 1-Diäthylamino-4-aminopentan, 6 Std. bei 150°, Dest. des Basengemischs, Kp.<sub>0,5</sub> 200—210°, u. Rk. mit 85%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in Dioxan/Wasser; 52% (Base); 48% (Salz). — 6-Chlor-4-[4-diäthylamino-1-methylbutylamino]-chinolin, F. 71—73° (Bzl./PAe.), Kp.<sub>0,1</sub> 180—185°, aus 4.6-Dichlorchinolin u. 1-Diäthylamino-4-aminopentan 5 Std. bei 155—160°, 2 1/2 Std. bei 160 bis 170°; 49%. Diphosphatdihydrat, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>Cl·2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, F. 152,4—154°; 79,5%. — 8-Chlor-4-[4-diäthylamino-1-methylbutylamino]-chinolindiphosphattrihydrat, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>Cl·2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, F. 121,4—122,1°, aus 4.8-Dichlorchinolin u. 1-Diäthylamino-4-aminopentan, 1 1/2 Std. bei 158—162°, 2 1/2 Std. bei 160—170°, u. Rk. der Base (F. 122,9—123,5°; 36%) mit 85%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>OH/Propanol/W., 2 Tage in der Kälte; 86%. — 7-Chlor-4-[4-diäthylamino-1-methylbutylamino]-2-phenylchinolindiphosphat, C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>Cl·2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F. 248—252° (W./Propanol), aus 4.7-Dichlor-2-phenylchinolin u. 1-Diäthylamino-4-aminopentan, 15 Std. bei 165 bis 175°, u. Rk. der Base (Kp.<sub>0,001</sub> 235—245°; 80%) mit 85%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>OH/W./Propanol; 46,5%. — 7-Chlor-4-[4-diäthylamino-1-methylbutylamino]-3-phenyl-



chinolin, Kp.<sub>01</sub>, 225—231°, aus 4.7-Dichlor-3-phenylchinolin u. 1-Diäthylamino-4-aminopentan in Phenol, 1 Std. bei 155°, 4½ Std. bei 185°, 44,1%. *Dihydrojodid*, C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>Cl · 2HJ, F. 263—273° (Zers., CH<sub>3</sub>OH), aus der Base u. KJ in Ggw. von 85%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in wss. Alkohol; 91%. 4-[4-Diäthylamino-1-methylbutylamino]-2.3-dimethylchinolindiphosphat, C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub> · 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F. 223,5—225° (W./Dioxan), aus 4-Chlor-2.3-dimethylchinolin u. dem Diamin, 13 Std. bei 175°, 11 Std. bei 200°, u. Rk. der Base (Kp.<sub>05</sub>, 185—190°; 58%) mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in W./Dioxan; 83%. — 4-[4-Diäthylamino-1-methylbutylamino]-7-methoxychinolindiphosphat, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O, F. 197,9—199,1°, aus 4-Chlor-7-methoxychinolin u. dem Diamin, 1 Std. bei 160 bis 170°, 2 Std. bei 170—180°, u. Rk. der Base (F. 101—101,7°, Kp.<sub>05</sub>, 230—240°; 77%) mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in Propanol/W./CH<sub>3</sub>OH, über Nacht in der Kälte; 86,7%. — 4-[4-Diäthylamino-1-methylbutylamino]-8-methoxychinolindiphosphattrihydrat, C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O · 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O, F. 127,5—128,4°, analog vorst. Verb. u. Rk. der Base (F. 138,3—139,7°, Kp.<sub>05</sub>, 220°; 35%) mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in Propanol/W./CH<sub>3</sub>OH; 80%. — 4-[4-Diäthylamino-1-methylbutylamino]-6-methoxy-2-phenyltriphosphat, C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>ON<sub>3</sub> · 3H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F. 205,4—206,8°, aus 4-Chlor-2-phenyl-6-methoxychinolin u. dem Diamin, 8 Std. bei 200°, u. Rk. der Base (Kp.<sub>05</sub>, 245°; 53%) mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in Propanol/W./CH<sub>3</sub>OH, 4 Std. in der Kälte; 47,5%. — 4-[4-Diäthylamino-1-methylbutylamino]-7-methoxy-2-phenylchinolintriphosphat, C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>ON<sub>3</sub> · 3H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F. 195—197,5°, analog vorst. Verb. u. Rk. der Base (Kp.<sub>02</sub>, 238—242°; 53%) mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Kristalle aus Propanol/W./CH<sub>3</sub>OH; 62%. — 4-[4-Diäthylamino-1-methylbutylamino]-7-phenoxychinolin, F. 102—104°, aus 4-Chlor-7-phenoxychinolin u. dem Diamin, 8 Std. bei 175°; 30%. — 4-[4-Diäthylamino-1-methylbutylamino]-2-phenylchinolin, Kp.<sub><10</sub>, 225—250°, aus 4-Chlor-2-phenylchinolin u. dem Diamin, 14 Std. bei 170—190°; 85%. *Triphosphat*, C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub> · 3H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F. 174—176° (W./CH<sub>3</sub>OH/Propanol); 56%. — 7-Chlor-4-[4-diäthylamino-1-methylbutylamino]-8-oxychinolin, F. 115—128°, aus 4.7-Dichlor-8-methoxychinolin u. dem Diamin, 1 Std. bei 100°, 1½ Std. bei 135° u. 3 Std. bei 150°; 28%. *Diphosphat*, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>3</sub> · 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F. 219,7—221,6° (W./CH<sub>3</sub>OH/Propanol). — 4-[7-Chlor-4-chinolylamino]-1-diäthylamino-2-butanoldiphosphat, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>3</sub>Cl · 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F. 217—218°, aus 4.7-Dichlorchinolin u. 1-Diäthylamino-4-amino-2-butanol, 2 Std. bei 120—138°, u. Rk. der rohen Base mit wss.-methanol. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 67%. — 2.2'-[3-(7-Chlor-4-chinolylamino)-propylimino]-diäthanol-diphosphat, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl · 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F. 199,4—201,2°, aus der Base, F. 110,5—111,4° (A./W.); 63%; durch Rk. mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 98%. — 4-[3-Aminopropylamino]-7-chlorchinolin, F. 87,8 bis 89,8° (Bzl./PAe.), aus 1-Acetamido-3-aminopropan wie üblich u. Hydrolyse 7 Std. mit 20%ig. HCl, Kp.<sub>03</sub>, 195—200°; 44%. *Diphosphat*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>Cl · 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, F. 205,9—209,6°; 99%. — 1-Acetamido-3-aminopropan, Kp.<sub>25</sub>, 130—140°, a) aus 1.3-Diaminopropan u. Äthylacetat, 12 Std. bei 100° im Autoklaven; 36%; b) aus β-Acetamidopropionitril, Kp.<sub>15</sub>, 169—172°, durch Hydrierung über RANEY-Nickel; 44%. — 3-[7-Chlor-4-chinolylamino]-1-diäthylaminopropanol-(2), Kp.<sub>05</sub>, 215—220°, aus 4.7-Dichlorchinolin u. 3-Amino-1-diäthylaminopropanol-(2), 14 Std. bei 130—140°; 83%. *Diphosphat*, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>OCl · 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F. 209—210,3°; 77%. — 7-Chlor-4-[3-diäthylaminocyclohexylamino]-chinolindiphosphat, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>Cl · 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F. 200—230°, aus 4.7-Dichlorchinolin u. 3-Diäthylaminocyclohexylamin, 14 Std. bei 130—140°, u. Rk. der Base (Kp.<sub>05</sub>, 215—220°; 83%) mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; enthält 3% Feuchtigkeits; 61%. — *cis*- u. *trans*-7-Chlor-4-[4-diäthylaminocyclohexylamino]-chinolin, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>Cl, F. 157,8—159° bzw. 223—225,5°, aus 4.7-Dichlorchinolin u. 4-Diäthylaminocyclohexylamin, 4 Std. bei 140—150°, 3 Std. bei 150—165°, u. fraktionierte Kristallisation der Base, F. 147—149°; 81%. *Diphosphat*, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>Cl · 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F. 226,2—228°; 94,5%. — 7-Chlor-4-[6-diäthylaminocyclohexylamino]-chinolin, F. 91—92° (Bzl./PAe.), aus 4.7-Dichlorchinolin u. 1-Diäthylamino-6-aminohexan, 1 Std. bei 130—140°, ½ Std. bei 140—150°; 49%. *Diphosphat*, C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>Cl · 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F. 200,2—201,9°; 85%. — 7-Chlor-4-[5-diäthylamino-1-methylamino]-chinolin, F. 80,5—82°. Kp.<sub>05</sub>, 235—238°, aus 4.7-Dichlorchinolin u. 1-Diäthylamino-5-aminohexan, 6 Std. bei 170—180°; 72%. *Diphosphat*, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>Cl · 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F. 188,8 bis 190,8°; 78%. — 7-Chlor-4-[3-diäthylaminopropylamino]-chinolin, F. 73—74°, Kp.<sub>05</sub>, 210—218°, aus 4.7-Dichlorchinolin u. 3-Diäthylaminopropylamin, 1½ Std. bei 135°, 1 Std. bei 130°; 83%. *Diphosphat*, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>Cl · 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F. 232,5—234,5°; 98%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1208—13. 19/7. 1946. College Park, Md., Univ.)

WALTER SIMON. 3231

Nathan L. Drake, Hugh J. Creech, Daniel Draper, John A. Garman, Stuart Haywood, Richard M. Peck, Edward Walton und John O'Neill van Hook, *Synthetische Antimalariamittel. Herstellung und Eigenschaften von 7-Chlor-4-[4-diäthylamino-1-methylbutylamino]-chinolin*. (Vgl. vorst. Ref.) 7-Chlor-4-[4-diäthylamino-1-

*methylbutylamino*]-chinolin u. sein Diphosphat wurden nach üblichen Methoden hergestellt; ihre UV-Spektren wurden diskutiert. Die Titrationskurve der Base mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> wurde studiert. Das Phosphat bildet mit CH<sub>3</sub>OH ein Solvat.

Versuche: 7-Chlor-4-[4-diäthylamino-1-methylbutylamino]-chinolin, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>Cl, F. 88,7—89,5° (Bzl./PAe.), aus 4,7-Dichlorchinolin u. 1-Diäthylamino-4-aminopentan, 4—5 Std. unter Erhitzen; Kp.<sub>0,12-0,3</sub> 189—193°. Diphosphat, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>Cl·2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F. 215,8—217°, 69,6% Ausbeute ber. auf Dichlorchinolin. Solvat, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>Cl·2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>OH, F. 190—191°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1214—16. 19/7. 1946.)

WALTER SIMON. 3231

Nathan L. Drake und Richard M. Peck, *Synthetische Antimalariamittel. Einige 1-[4-Diäthylamino-1-methylbutylamino]-isochinoline*. (Vgl. vorst. Reff.) Die Herst. von drei 1-[4-Diäthylamino-1-methylbutylamino]-isochinolinen wird beschrieben.

Versuche: 4-Chlor-1-[4-diäthylamino-1-methylbutylamino]-isochinolin, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>0,12</sub> 167—169°, aus 1,4-Dichlorisochinolin u. 1-Diäthylamino-4-aminopentan, 1 Std. bei 160°, ½ Std. bei 165°; 61% (Ausbeute). — 5-Chlor-1-[4-diäthylamino-1-methylbutylamino]-isochinolin, Kp.<sub>0,4</sub> 200—218°, analog vorst. Verb., 1 Std. bei 155°, 4½ Std. bei 160°; 65%. Diphosphat, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>Cl·2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F. 107 bis 115°; 49%. — 8-Chlor-1-[4-diäthylamino-1-methylbutylamino]-isochinolin, Kp.<sub>0,2</sub> 162—167°, analog vorst. Verb., 1 Std. bei 160—170°; 69%. Triphosphat, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>Cl·3H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F. 154—155,9°; 90%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1309. 19/7. 1946.)

WALTER SIMON. 3231

Nathan L. Drake und Richard M. Peck, *Synthetische Antimalariamittel. Einige 1-[4-Diäthylamino-1-methylbutylamino]-phthalazine*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Herst. von drei 1-[4-Diäthylamino-1-methylbutylamino]-phthalazinen u. einigen ihrer Salze wird beschrieben.

Versuche: 6-Chlor-1-[4-diäthylamino-1-methylbutylamino]-phthalazin, aus 1,6-Dichlorphthalazin u. 1-Diäthylamino-4-aminopentan, 3½ Std. bei 87—100°. Diphosphat, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>Cl·2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F. 235° (Zers.); 39% (Ausbeute über alles). — 7-Chlor-1-[4-diäthylamino-1-methylbutylamino]-phthalazin, aus 1,7-Dichlorphthalazin u. dem Diamin. Dihydrojodid, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>H<sub>4</sub>Cl·2HJ, F. 164,6—165,8° (A./Ae.); 16%. — 1-[4-Diäthylamino-1-methylbutylamino]-phthalazin, aus 1-Chlorphthalazin u. dem Diamin. Triphosphatmonohydrat, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>·3H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, F. 170—190° (W./Propanol); 8%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1313—14. 19/7. 1946.)

WALTER SIMON. 3231

Henry Gilman, J. Lewis Towle und Sydney M. Spatz, *Einige Methylchinoline als „offene Modelle“ des Atebrins*. (Vgl. nachst. Ref.) Durch Umsetzung von Methylchinolinen (I) mit *p*-Anisyl-Li (II) u. Dehydrierung werden 6-Methyl-, 7-Methyl- u. 8-Methyl-2-[4'-methoxyphenyl]-chinolin (III. IV. V) erhalten, von denen sich III u. IV in die *N*-Oxyde überführen lassen. Mit POCl<sub>3</sub> werden hieraus 6-Methyl- u. 7-Methyl-4-chlor-2-[4'-methoxyphenyl]-chinolin (VI u. VII) dargestellt, deren Umsetzung mit 1-Diäthylamino-4-aminopentan (VIII) die offenen Atebrinanalogen IX u. X liefert. Durch Einw. von *p*-Dimethylaminophenyl-Li (XI) auf Chinolin (XII), I, 8-Oxy- u. 8-Methoxychinolin (XIII, XIV) entstehen entsprechende 2-*p*-Dimethylaminophenylchinoline, von denen die 8-Methylverb. (XV) bei Vogelmalaria etwas Wrkg. zeigt.

Versuche: *p*-Anisyl-Li (II), Lsg. durch Rühren von 0,2 Mol *n*-Butyl-Li mit 0,25 Mol *p*-Bromanisol in 350 cm<sup>3</sup> Ae. 15 Min. bei 0°. — 7-Methyl-1,2-dihydro-2-[4'-methoxyphenyl]-chinolin, F. 106—110°, durch Zugaben von 7-Methylchinolin (Ia) in Ae. zu II bei 0° u. Hydrolyse, über die Pikrate isoliert als Gemisch mit nachst. Verb., rein aus dessen Mutterlauge. — 7-Methyl-2-[4'-methoxyphenyl]-chinolin (IV), C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ON, F. 141—142° (Bzl.-PAe.), bei vorst. Darst. u. aus vorst. Verb. in sd. Nitrobenzol (10—15 Min.), zus. 61% (Ausbeute). Pikrat, F. 205—207°. — 6-Methyl-1,2-dihydro-2-[4'-methoxyphenyl]-chinolin, F. 90—95°, aus 6-Methylchinolin (Ib) u. II in Ae. u. Hydrolyse, neben III, aus dessen Mutterlauge. — 6-Methyl-2-[4'-methoxyphenyl]-chinolin (III), C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ON, F. 136—137° (Bzl.-PAe.), bei vorst. Darst. u. aus vorst. Verb. wie IV, zus. 46,2%. Pikrat, F. 210°. — 8-Methyl-2-[4'-methoxyphenyl]-chinolin (V), C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ON, F. 85,5—87° (A.), aus 8-Methylchinolin (Ic) u. II in Ae. über das Pikrat, 30,5%. Pikrat, F. 185—186°. — 6-Methyl-4-chlor-2-[4'-methoxyphenyl]-chinolin (VI), C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ONCl, F. 107—109° (Methanol), aus nachst. Verb. mit POCl<sub>3</sub> (Zugabe unter Kühlen), 45 Min. bei 90° (Bad) u. Hydrolyse; 75%. — 6-Methyl-2-[4'-methoxyphenyl]-chinolin-*N*-oxyd, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, F. 163° (Bzl.-PAe.), aus III u. Perbenzoesäure in Chlf. (9 Tage im Eissschrank, → kirschrot); 88%. — 7-Methyl-2-[4'-methoxyphenyl]-chinolin-*N*-oxyd, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, F. 145° (40%ig. A.),



wie die vorst. Verb., aus IV, übers Pikrat; 75%. — 7-Methyl-4-chlor-2-[4-methoxyphenyl]-chinolin (VII), C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ONCl, F. 91°, aus der vorst. Verb. analog VI; 76,5%. — 6-Methyl-2-[4'-methoxyphenyl]-4-[( $\alpha$ -methyl- $\delta$ -diäthylaminobutyl)-amino]-chinolin (IX), C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>ON<sub>3</sub>, aus VI u. VIII durch Erhitzen (4 Tage bei 175 → 220°), Aufnahme in A., Nd. mit 5%ig. NaOH, gelbes Pulver (durch Fällern aus A. mit W.). In Lsg. (A. oder Bzl.) zeigten IX u. X bläuliche Fluorescenz. — 7-Methyl-2-[4'-methoxyphenyl]-4-[( $\alpha$ -methyl- $\delta$ -diäthylaminobutyl)-amino]-chinolin (X), C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>ON<sub>3</sub>, aus VII u. VIII wie IX. — R-substituierte 2-p-Dimethylaminophenylchinoline durch langsames Zugeben der Chinoline in Ae. zu XI (geringer Überschuß) bei 0° unter N<sub>2</sub> u. Rühren (15—40 Min.), Hydrolyse u. Eindampfen der trockenen Ae.-Schicht, 50—65%. — R = H, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, F. 173—175° (A. oder Bzl. mit Skellysolve B); aus XII → Pikrat, F. 219°. — R = 6-Methyl, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, F. 185—186° (A. oder Bzl. mit Skellysolve B) aus 1b; → Dipikrat, C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>, F. 215—217°. — R = 7-Methyl, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, F. 187—189° (A. oder Bzl. mit Skellysolve B) aus 1a; → Pikrat, F. 231 bis 232°. — R = 8-Methyl (XV), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, F. 155° (A. oder Bzl. mit Skellysolve B) aus 1c; → Pikrat, F. 195—196°. — R = 8-Oxy, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, F. 151—152° (wss. A.), aus XIII mit 2 Molen XI. — R = 8-Methoxy, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, F. 138° (Bzl.), aus XIV. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2017—19. 17/10. 1946. Ames, Iowa State Coll., Chem. Labor.) F. J. MEYER. 3231

Henry Gilman und Lawrence Fullhart, *Einige isomere Methoxy-[2.5-dimethylpyrryl-(1)]-chinoline*. 6-Methoxy-8-[2.5-dimethylpyrryl-(1)]-chinolin ist nach GILMAN u. Mitarbeiter (C. 1948. I. 817) gegen die Vogel malaria deutlich aktiv. Vff. untersuchen 5 weitere isomere Methoxy-[2.5-dimethylpyrryl-(1)]-chinoline, die aus Aminomethoxychinolin durch Kondensation mit Acetonylacetat erhalten wurden. Von diesen ist nur das 8-Methoxy-6-[2.5-dimethylpyrryl-(1)]-chinolin gegen Vogel malaria ebenfalls akt., jedoch in geringerem Maße als 6-Methoxy-8-[2.5-dimethylpyrryl-(1)]-chinolin.

Versuche: Allg. Darst. von Methoxy-[2.5-dimethylpyrryl-(1)]-chinolin nach HAZLEWOOD u. Mitarbeiter (C. 1938. I. 2876) aus Aminomethoxychinolin durch Kondensation mit Acetonylacetat in 95%ig. A. in Ggw. von Eisessig oder HCl 1:1 am Rückfluß. 6-Methoxy-5-[2.5-dimethylpyrryl-(1)]-chinolin, F. 125—127° (Methanol); 70% (Ausbeute). — 8-Methoxy-5-[2.5-dimethylpyrryl-(1)]-chinolin, F. 155 bis 156° (Methanol); 80%. — 2-Methoxy-6-[2.5-dimethylpyrryl-(1)]-chinolin, F. 88 bis 89° (Methanol); 85%. — 7-Methoxy-8-[2.5-dimethylpyrryl-(1)]-chinolin, F. 141 bis 142° (A.); 96%. — 8-Methoxy-6-[2.5-dimethylpyrryl-(1)]-chinolin, F. 161—164° (Methanol); 57,5%. — Darst. von Nitromethoxychinolin aus Methoxychinolin in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. konz. HNO<sub>3</sub> bei 0° u. darunter: 5-Nitro-6-methoxychinolin, F. 104 bis 105° (A.); 91%. Gibt bei der Red. nach JACOBS u. HEIDELBERGER (J. Amer. chem. Soc. 42. [1920.] 2285.) das entspr. Amin. — 5-Nitro-8-methoxychinolin, F. 151—153° (A.), 80%, wird nach BALABAN (C. 1933. I. 60.) zum Amin reduziert. — 6-Nitro-2-methoxychinolin, F. 187° (Bzl.); 91%. — 2-Methoxychinolin, aus 2-Chlorchinolin, Methanol u. methanol. NaOH durch 1 std. Kochen am Rückfluß; 98%. — 6-Nitro-8-methoxychinolin, durch SKRAUPSche Rk. aus 2-Amino-6-nitroanisol nach FOURNEAU (C. 1931. I. 2060.); 67,5%. Gibt durch Red. mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl nach BALABAN (l. c.) oder nach FOURNEAU (l. c.) das entsprechende Amin. — 8-Nitro-7-methoxychinolin, F. 177—178° (Chlf.); 66,2%. — 8-Amino-7-methoxychinolin, F. 118° (A.), aus vorst. Verb. a) nach FIESNER u. HERSBERG (C. 1940. II. 2750) durch Red. mit ADAMS-Katalysator bei 100° u. einem Druck von 43 lbs./sq. in. in Acetylacetat u. absol. A.; 86,2%; b) nach JACOBS u. HEIDELBERGER (l. c.), F. 108° (50%ig. A.); 34%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 978—79. 18/6. 1946. Iowa, State Coll., Chem. Labor.)

PREISS. 3231

Henry Gilman, Robert V. Christian und Sydney M. Spatz, *Über einige Chinoline als Muster für „offene Modelle“ eines modifizierten Atebrins*. (Vgl. C. 1945. II. 1179 u. vorst. Ref.) Vff. erhielten durch Umsetzung von m-Chlorphenyllithium, Benzoesäure, POCl<sub>3</sub> u. 1-Diäthylamino-4-aminopentanon mit 6- bzw. 7-Methylchinolin 2-[3'-Chlorphenyl]-4-[( $\alpha$ -methyl- $\delta$ -diäthylaminobutyl)-amino]-6-methylchinolin (I), 2-[4'-Chlorphenyl]-4-[( $\alpha$ -methyl- $\delta$ -diäthylaminobutyl)-amino]-6-methylchinolin (II) u. 2-[4'-Chlorphenyl]-4-[( $\alpha$ -methyl- $\delta$ -diäthylaminobutyl)-amino]-7-methylchinolin (III), von denen nur die Verb. I gegen Vogel malaria deutlich akt. war; die Aktivität des gleichfalls dargestellten 9-[ $\beta$ -Di-n-propylaminodiäthyl]-carbazoledrochlorids ist fraglich.

Versuche: 2-[3'-Chlorphenyl]-6-methylchinolin, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>NCl, farblose Blättchen aus 95%ig. A., F. 104—105°, aus 6-Methylchinolin (IV) u. m-Chlorphenyllithium

(aus m-Chlorbrombenzol u. n-Butyllithium in Ae. im Eisbad) u. Reinigung des erhaltenen Rohprod. über das Pikrat; 57% (Ausbeute). — 2-[3'-Chlorphenyl]-6-methylchinolin-N-oxyl (V), C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ONCl. F. 132—134° (aus PAe./absol. A.), aus vorst. Verb. u. Perbenzoesäure in Chlf.; 76%. — 2-[3'-Chlorphenyl]-4-chlor-6-methylchinolin, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NCl<sub>2</sub>, F. 115—116° (aus A./Pyridin), aus V u. POCl<sub>3</sub>; 78%. Analog: 2-[4'-Chlorphenyl]-6-methylchinolin, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>NCl, F. 167—167,5° (aus 95%ig. A./Pyridin), aus p-Chlorphenyllithium u. IV in Ae.; 30%; Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>Cl, F. 214—215°. — 2-[4'-Chlorphenyl]-6-methylchinolin-N-oxyl, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ONCl, F. 189° (aus 95%ig. A./Chlf.); 78%. — 2-[4'-Chlorphenyl]-4-chlor-6-methylchinolin (VI), C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NCl<sub>2</sub>, F. 139° (aus A./Pyridin), sublimiert oberhalb 121°; 47%; Pikrat C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 154—156° (aus 95%ig. A./Essigsäure). — 2-[4'-Chlorphenyl]-4-[(α-methyl-δ-diäthylaminobutyl)-amino]-6-methylchinolin (II), C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>10-4</sub> 225 bis 245°, blaugrüne Fluoreszenz, aus VI u. 1-Diäthylamino-4-aminopentan durch 50 std. Kochen am Rückfluß bei 190—200° u. 20 std. bei 220—230°; 60%. Analog 2-[3'-Chlorphenyl]-4-[(α-methyl-δ-diäthylaminobutyl)-amino]-6-methylchinolin (I), C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>0,4</sub> 200—220°, gelbes viscoses Öl von blaugrüner Fluoreszenz; 63%. — 2-[4'-Chlorphenyl]-7-methylchinolin, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>NCl, F. 143—144° (aus 95%ig. A./Pyridin), aus 7-Methylchinolin u. p-Chlorphenyllithium in Ae. Im Eisbad; 25%. Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>Cl, F. 202—203° (aus 95%ig. A.). — 2-[4'-Chlorphenyl]-7-methylchinolin-N-oxyl, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ONCl, F. 198—199° (aus 95%ig. A./Chlf.); 54%. — 2-[4'-Chlorphenyl]-4-chlor-7-methylchinolin, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NCl<sub>2</sub>, F. 135—135,5° (aus 95%ig. A./Pyridin); 50%. — 2-[4'-Chlorphenyl]-4-[(α-methyl-δ-diäthylaminobutyl)-amino]-7-methylchinolin (III), C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>0,01</sub> 225—235°, glasige Masse von grüner Fluoreszenz; 50%. — 2-[4'-Chlorphenyl]-8-methylchinolin, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>NCl, F. 79—80° (aus absol. Methanol), aus 8-Methylchinolin u. p-Chlorphenyllithium; 54%; läßt sich mit Perbenzoesäure nicht zum N-Oxyl oxydieren. — 9-[β-Di-n-propylaminoäthyl]-carbazolhydrochlorid, C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 181—185° (aus Ae./A.), durch 24 std. Kochen von 9-β-Chloräthylcarbazol u. Di-n-propylamin am Rückfluß bei 110—125° u. bei 130°; 61%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 979—81. 18/6. 1946.) PREISS. 3231

**P. C. Guha und S. P. Mukherjee**, *Synthese neuer, vom Atebrin abgeleiteter Antimalariamittel*. 1. Mitt. Zur Herst. von Atebrinderivv., die in β-Stellung im δ-Diäthylamino-α-methylbutylaminrest methyl-äthyl- u. isopropylsubstituiert sind, werden die Na-Derivv. von α-Methyl-, α-Äthyl- u. α-Isopropylacetessigsäureäthylester mit β-Diäthylaminoäthylchlorid zu α-Alkyl-α-acetyl-γ-diäthylaminobuttersäureäthylester umgesetzt, durch Hydrolyse u. Decarboxylierung in 3-Alkyl-5-diäthylaminopentanone-(2) verwandelt, in die Oxime übergeführt, mit Na in Butanol dann zu δ-Diäthylamino-α-methyl-β-alkylbutylamine red. (die direkte katalyt. Hydrierung der Ketone über RANEY-Ni in Ggw. von NH<sub>3</sub> ging nicht) u. mit 2,5-Dichlor-7-methoxyacridin kondensiert. Verss., die entsprechenden γ- u. δ-Alkyl-derivv. aus den Chlorhydrinen CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>Cl u. CH<sub>3</sub>CH(Cl)CH<sub>2</sub>OH herzustellen, konnten aus Substanzmangel im Kriege nicht verwirklicht werden. Die intramuskuläre Injektion je/kg Lebendgew. von 1 mg der Atebrinabkömmlinge bei mit *Plasmodium gallinaceum* infizierten Hühnern zeigte, daß 2-Chlor-7-methoxy-5-[δ-diäthylamino-α,β-dimethylbutylamino]-acridindihydrochlorid der Wrkg. des Atebrins ebenbürtig ist, bei 2-Chlor-7-methoxy-5-[δ-diäthylamino-α-methyl-β-äthylbutyl]-acridindihydrochlorid traten häufig Rückfälle ein.

Versuche: 5-Diäthylamino-3-methylpentanon-(2), Kp.<sub>2-3</sub> 89—90°, durch 3 bis 4std. Kochen von Na-α-Methylacetessigsäureäthylester (aus 36 g Ester) u. 35 g β-Diäthylaminoäthylchlorid, Zufügen von 40%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Rühren, Kochen der isolierten sauren, wss. Phase bis zur Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entw. u. Behandeln mit Soda; 30 g (Ausbeute). Oxim, aus vorst. Verb. u. NH<sub>2</sub>OH (Schütteln u. Stehen); 90%. — δ-Diäthylamino-α,β-dimethylbutylamin, Kp.<sub>2-3</sub> 85—90°, durch langsames Zufügen von Na zur sd. Lsg. vorst. Oxims in n-Butanol, Verdünnen mit W. u. Isolieren über das Hydrochlorid. — 2-Chlor-7-methoxy-5-[δ-diäthylamino-α,β-dimethylbutylamino]-acridindihydrochlorid, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>ON<sub>3</sub>Cl · 2HCl, F. 258—260° (Zers.), durch 3std. Erhitzen von 3 g 2,5-Dichlor-7-methoxyacridin u. 1,8 g vorst. Verb. in Phenol auf 95—98°, Verdünnen mit Sodalsg., Ausäthern u. Behandeln mit konz. HCl; gelbe Kristalle aus A.; 3,8 g; löst sich in A. gelb u. floresciert grün. — δ-Diäthylamino-α-methyl-β-äthylbutylamin, Kp.<sub>2-3</sub> 95—100°, aus dem aus Na-Äthylacetessigsäureäthylester u. β-Diäthylaminoäthylchlorid erhaltenen 5-Diäthylamino-3-äthylpentanon-(2), durch Red. dessen Oxim mit Na/Butanol. — 2-Chlor-7-methoxy-5-[δ-diäthylamino-α-methyl-β-äthylamino]-acridindihydrochlorid, C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>ON<sub>3</sub>Cl · 2HCl, F. 265—267° (Zers.), aus vorst. Verb. wie vorvorst.; löst sich in A. gelb



u. fluoresciert grün. — 5-Diäthylamino-3-isopropylpentanon-(2), Kp.<sub>2-3</sub> 115—120°, wie vorst. aus  $\alpha$ -Isopropylacetessigsäureäthylester. —  $\delta$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -isopropylbutylamin, Kp.<sub>2-3</sub> 110—115°, durch Red. des Oxims vorst. Verb. mit Na/Butanol. — 2-Chlor-7-methoxy-5-[ $\delta$ -diäthylamino- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -isopropylbutylamino]-acridindihydrochlorid, C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>ON<sub>3</sub>Cl·2HCl, F. 275° (Zers.), wie oben aus vorst. Verb.; orangefelbes Pulver; löst sich in A. gelb mit grüner Fluorescenz. (J. Indian Inst. Sci., A 28 A. 63—69. 1946. Bangalore, Indian Inst. of Sci., Dep. of Pure and Appl. Chem., Organ.-chem. Labors.) LEHWALD. 3231

P. C. Guha und S. P. Mukherjee, *Synthese neuer, vom Atebrin abgeleiteter Antimalariamittel*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) 2.5-Dichlor-7-methoxyacridin (I) wird in 2-Chlor-5-amino-7-methoxyacridin verwandelt u. dieses mit Harnstoff u. Thioharnstoff in 2-Chlor-7-methoxy-5-ureido-(III) bzw. -5-thioureidoacridin (IV) verwandelt. Verss., III u. IV mit  $\delta$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylbutylamin (II) zu kondensieren, blieben infolge ihrer Unlöslichkeit ohne Erfolg. — I wird mit Semicarbazid bzw. Thiosemicarbazid zu 2-Chlor-7-methoxy-5-semicarbazido- bzw. -5-thiosemicarbazidoacridin kondensiert u. dann mit II zu 5-[ $\delta$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylbutyl-(1)-semicarbazido]- bzw. 5-[ $\delta$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylbutyl-(1)-thiosemicarbazido]-3-chlor-7-methoxyacridin weiterkondensiert. I reagiert mit 5-Diäthylaminopentanon-(2)-hydrazon zu 5-Diäthylaminopentanon-(2)-[2'-chlor-7'-methoxyacridyl-(5')]-hydrazon. — Bei den nach l. c. durchgeführten pharmakol. Verss. zeigten nur III u. IV Antimalariawirkung.

Versuche: 2-Chlor-5-amino-7-methoxyacridin, F. 265—267°, durch  $\frac{1}{4}$ std. Erhitzen von I in Phenol mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf 120°, Verdünnen u. Alkalisieren des abfiltrierten Hydrochlorids; gelbe M. aus Aceton; 95% (Ausbeute); die alkoh. Lsg. fluoresciert grünblau u. wird nach dem Alkalisieren gelb. — 2-Chlor-7-methoxy-5-ureidoacridin (III), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl, F. 330—331°, durch Kochen vorst. Verb. mit Harnstoff bis zur Beendigung der NH<sub>3</sub>-Entw.; gelbe Kristalle aus Aceton; 80%. — 2-Chlor-7-methoxy-5-thioureidoacridin (IV), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>3</sub>ClS, F. unscharf bei 285 bis 287°, analog vorst. Verb. mit Thioharnstoff in Amylalkohol; aus A. orangefelbe Kristalle. — 2-Chlor-7-methoxy-5-semicarbazidoacridin, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl, F. 214—215°, durch Istd. Erhitzen von 2 g I mit Phenol zu 2-Chlor-7-methoxy-5-phenoxyacridin (F. 153°); gelbgrüne Kristalle; 2,5 g u. 3std. Erhitzen von 2,5 g hiervon mit Phenol u. 1,2 g Semicarbazidhydrochlorid auf 98° u. Alkalisieren; orangefelbe Kristalle aus Aceton; 1,7 g. — 2-Chlor-7-methoxy-5-thiosemicarbazidoacridin, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>4</sub>ClS, F. 170—172°, durch Istd. Erhitzen von 2 g I mit Phenol u. dann 3 Std. mit NH<sub>2</sub>C(S).NHNH<sub>2</sub>·HCl u. Alkalisieren; dunkelrote Kristalle aus Aceton; 2,5 g. — 5-[ $\delta$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylbutyl-(1)-semicarbazido]-3-chlor-7-methoxyacridindihydrochlorid, F. 228—229° (Zers.), durch Erhitzen von 1g vorvorst. Verb. u. 0,6 g II in Amylalkohol bis zur Beendigung der NH<sub>3</sub>-Entw., Vakuumabdampfen, Aufnehmen in Ae. u. Fällen mit HCl; gelbe Kristalle. — 5-[ $\delta$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylbutyl-(1)-thiosemicarbazido]-2-chlor-7-methoxyacridindihydrochlorid, C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>5</sub>ClS·2HCl, F. 196—197° (Zers.), analog vorst. Verb.; dunkelrote Kristalle; 75%. — 5-Diäthylaminopentanon-(2)-hydrazon, Kp.<sub>2-3</sub> 90—95°. — 5-Diäthylaminopentanon-(2)-[2'-chlor-7'-methoxyacridyl-(5')]-hydrazondihydrochlorid, C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>ON<sub>3</sub>Cl·2HCl, F. > 360° (Zers.), durch Istd. Erhitzen von I mit Phenol auf 80°, dann 3 Std. mit vorst. Verb. u. Cu-Pulver auf 95—98°, Behandeln mit 20%ig. NaOH, Aufnehmen in Ae., Aufnehmen des Abdampfückstandes in Aceton u. Fällen mit HCl; aus absol. A./Ae. gelbe Kristalle. (J. Indian Inst. Sci., A 28 A. 70—74. 1946.)

LEHWALD. 3231

P. Das-Gupta und P. Gupta, *Acridine als Antiseptica*. Diäthylaminoäthyl-, -propyl-, - $\beta$ -oxypropyl-, -butyl- u. -isoamylamin wurden mit 5-Chloracridin (I) zu 5-[Diäthylaminoäthylamino]-, 5-[ $\gamma$ -Diäthylaminopropylamino]-, 5-[ $\gamma$ -Diäthylamino- $\beta$ -oxypropylamino]-, 5-[ $\delta$ -Diäthylaminobutylamino]- u. 5-[ $\omega$ -Diäthylaminoisoamylamino]-acridin kondensiert. Da die bakterio-stat. Eigg. der Acridine eng mit ihrer Basizität zusammenhängen, wurden die potentiomet. Titrationskurven der Hydrochloride dieser Verbb. gegen nNaOH aufgenommen u. hieraus die pK<sub>a</sub>-Werte berechnet. Diese betragen in gleicher Reihenfolge: 7,35; 8,6; 7,6; 8,6 u. 8,3. Ferner wurde analog 2-Chlor-7-methoxy-5-[ $\delta$ -diäthylaminobutylamino]-acridin hergestellt, das einen pK<sub>a</sub>-Wert von 8,2 aufwies. Die Verbb. wurden auf ihre bakterio-stat. Wrkg. gegenüber *Staph. aureus*, *Strept. (Haemo.)*, *B. coli*, *Proteus* u. *Pyocyanus* getestet (Ergebnisse vgl. Original).

Versuche: 5-[Diäthylaminoäthylamino]-acridin, Dihydrochlorid, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>·2HCl·H<sub>2</sub>O, F. 249—250° (A./Aceton), durch Zutropfen von Diäthylaminoäthyl-

amin zu einer Lsg. aus I in Phenol bei 100—110° unter Rühren, 2std. Erwärmen, Verdünnen mit Bzl., Alkalisieren, Behandeln der benzol. Lsg. mit verd. Essigsäure u. Extrahieren mit W., Alkalisieren der wss. Lsg. mit NH<sub>4</sub>OH, Ausäthern u. Einleiten von HCl; gelbe Kristalle. *Dipikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub> · 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 205°. *Bis-tetra-chloraurat*, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub> · 2HAuCl<sub>4</sub>, F. 120° (unscharf). — 5-[γ-Diäthylaminopropyl-amino]-acridin, *Dihydrochlorid*, C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub> · 2HCl · H<sub>2</sub>O, F. 230°, aus 2,1 g I u. 1,3 g γ-Diäthylaminopropylamin wie vorst.; aus Aceton/Ae. gelbe Kristalle; 3 g (Ausbeute). *Dipikrat*, C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub> · 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 197°. — 5-[δ-Diäthylaminobutylamino]-acridin, *Dihydrochlorid*, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub> · 2HCl · H<sub>2</sub>O, F. 237—238°, analog aus I u. δ-Diäthylaminobutylamin; gelbe Kristalle. *Dipikrat*, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub> · 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 203 bis 204°. *Hexachlorplatinat*, F. 200—210° (Zers.). — 5-[ω-Diäthylaminoisamylamino]-acridin, *Dihydrochlorid*, C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub> · 2HCl · H<sub>2</sub>O, F. 194°, aus 2,1 g I u. 1,6 g ω-Diäthylaminoisamylamin; 3 g. *Dipikrat*, C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub> · 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 170°. — 5-[γ-Diäthyl-amino-β-oxypopylamino]-acridin, *Dihydrochlorid*, C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>3</sub> · 2HCl · ½ H<sub>2</sub>O, F. 230°, aus I u. γ-Diäthylamino-β-oxypopylamino; gelbe Kristalle. *Freie Base*, F. 88—89°. — 5-[Thiazolyl-(2')-amino]-acridin, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>S, F. 235°, wie vorst. aus I u. 2-Amino-thiazol in 2 Std. bei 100—110°; aus A. Nadeln. *Hydrochlorid*, F. 250°, aus verd. A. rote Nadeln. (J. Indian chem. Soc. 22. 364—68. Dez. 1945. Calcutta, Bengal Immunity Res. Labor.) LEHWALD. 3231

**Francis A. Gunther** und **Robert L. Metcalf**, 2,3-Dichlor-1,4-dioxan. Bei Verss. zur Darst. von 2,3-Dichlor-1,4-dioxan (I) führten wiederholt Kontakte von I mit der Haut oder das Einatmen von dessen Dämpfen zu Schwindel, Erbrechen, Kopfschmerz u. Augenentzündungen, die durch Einatmen von NH<sub>3</sub> z. T. behoben wurden. Die SnCl<sub>2</sub>-katalysierte Chlorierung von Dioxan verläuft in den ersten 16 Std. ohne Zwischenfälle, dann treten in 5 Min. Abständen kurze, grüngelb gefärbte Blitze auf, die zur Beendigung der Chlorierung führten. In der Chlorierungs-App. haben hierbei Ablagerungen von C stattgefunden; die Aufarbeitung der Reaktionslsg. ergab nur 32% I (Kp.<sub>5</sub> 58—60°) anstatt 96,6% u. 24% eines festen I, F. 30°. Beide wurden durch Hydrolyse in *Glyoxal* verwandelt. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2406—07. Nov. 1946. Riverside, Calif., Univ., Citrus Exp. Station.) LEHWALD. 3252

**J. C. E. Simpson**, *Cinnoline*. 8. Mitt. *Ester von 4-Oxycinnolin- und -chinolin-carbonsäure*-(3). (7. vgl. C. 1946. I. 2053.) 4-Oxy-, 6-Methoxy-4-oxychinolin-carbonsäure-(3), 4-Oxy- u. 6-Methoxycinnolin-carbonsäure-(3) wurden in 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder 20%ig. Oleum u. A. in die entsprechenden Äthylester übergeführt. Die Ausbeuten betragen 15—20%. Gegensätzlich zu den Chinolinsäureestern haben die Cinnolinsäureester erheblich sauren Charakter. Während die 4-Acetoxyderiv. der letzteren leicht darzustellen waren, konnte von den ersteren nur das 6-Methoxyderiv. unter drast. Bedingungen acetyliert werden.

Versuche: Nachst. Ester entstanden aus den entspr. Säuren u. 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder 20%ig. Oleum durch Zufügen zu einem großen Überschuß von absol. A., ¼ std. Erwärmen, Gießen in überschüssige Sodalsg. (bei den Cinnolinsäureestern neutralisieren) u. Abdampfen des A. (alle 4-Oxyverb. geben mit FCl<sub>3</sub> rötliche Färbungen): *Äthyl-4-oxychinolin-carboxylat*-(3), F. 275—276°, weiche Nadeln aus Essigsäure; bei misch.-F. mit einer früher dargestellten Verb. trat bei 240° geringe Kontraktion ein; löst sich mit Acetanhydrid mit u. ohne Pyridin nicht acetylieren. — *Äthyl-4-oxo-6-methoxychinolin-carboxylat*-(3), F. 280—281° (Essigsäure); 15% (Ausbeute); löst sich in 0,1%ig. NaHCO<sub>3</sub> leichter als in W., bildet aber kein Na-Salz. *4-Acetylderiv.*, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N, F. 124—125°, durch Rk. mit Acetanhydrid ohne Pyridin; seidige Nadeln (Bzl. + Leichtbn.). — *Äthyl-4-oxycinnolin-carboxylat*-(3), C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 191—192°, Nadeln aus sd. W.; gibt in wss. NaHCO<sub>3</sub> ein Na-Salz (F. 229—230°); wird durch Kochen mit 5 n HCl hydrolysiert. *4-Acetylderiv.*, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 82—83°, mit Acetanhydrid u. Pyridin bei 95°, Nadeln; 80%; wird langsam mit 4 n NH<sub>3</sub> in der Kälte oder mit 0,4 n NH<sub>3</sub> in der Wärme entacetyliert. — *Äthyl-4-oxo-6-methoxycinnolin-carboxylat*-(3), C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 233—234°, weiche Nadeln aus sd. W.; wird durch sd. 2 n HCl verseift. *4-Acetylderiv.*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 152—153°, safrangelbe Stäbchen; wird durch verd. NH<sub>3</sub> entacetyliert. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1035—36. Nov. Liverpool, School of Trop. Med., Warrington Yorke Dep. of Chemotherapy.) LEHWALD. 3272

**George W. Anderson**, **I. F. Halverstadt**, **Wilbur H. Miller** und **Richard O. Roblin jr.**, *Untersuchungen in der Chemotherapie*. 10. Mitt. *Antithyreoiden Verbindungen. Synthese von 5- und 6-substituierten 2-Thiouracilen aus β-Ketoestern und Thioharnstoff*. (9. vgl. C. 1946. II. 51.) Die Synth. einer Reihe von 5- u. 6-substituierten 2-Thiouracilen aus β-Ketoestern u. Thioharnstoff (I) wird beschrieben. Die



benötigten  $\beta$ -Ketoester werden nach bekannten Methoden gewonnen. Die unterschiedlichen Thiouracilarten werden diskutiert. Bei der Kondensation von  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -äthoxyacrylester u. I wurden neben 2-Mercapto-4-amino-5-carbäthoxy-pyrimidin 14% 5-Cyan-2-thiouracil erhalten (vgl. JOHSON u. AMBLER, J. Amer. chem. Soc. 33. [1911]. 981). Die antithyreoidische Wirksamkeit hängt von der Art u. Stellung des Substituenten ab. Größere Wirksamkeit als 2-Thiouracil selbst besitzen 6-alkylierte 2-Thiouracile mit 3—4 C-Atome enthaltenden Alkylresten u. 6-Benzyl-2-thiouracil. Der Eintritt andersartiger Substituenten hat völliges Fehlen von antithyreoidischer Aktivität zur Folge.

Versuche Meth. A. (BOUVEAULT u. BONGERT [1902.]):  $\beta$ -Ketocopronsäureäthylester, Kp.<sub>15</sub> 93—94°, nach einer verbesserten Meth. von FISCHER, GOLDSCHMIDT u. NUSSLER (Liebigs Ann. Chem. 486. [1931.] 31.) aus Na-Acetessigester u. n-Butyrylchlorid in Ae. u. anschließende Säurespaltung mit NH<sub>3</sub>-Gas; 39% (Ausbeute). Analog werden gewonnen:  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -ketovaleriansäureäthylester Kp.<sub>15</sub> 89—93°; 41% (Ausbeute). —  $\beta$ -Ketoanthranilsäureäthylester, Kp.<sub>9</sub> 97—101°; 40%. —  $\beta$ -Ketocyclohexanpropionsäureäthylester, Kp.<sub>10</sub> 133—134°; 40%; daneben Cyclohexancarbonsäureamid, F. 184—185° (aus W.); 31%. —  $\beta$ -Keto- $\gamma$ -phenylbuttersäureäthylester, Kp.<sub>3</sub> 128—131°; 31%; daneben Phenylacetamid, F. 160—161° (aus Essigester); 21%. — Meth. B. (BRESLOW, BAUMGARTEN u. HAUSER, C. 1945. II. 636):  $\beta$ -Ketovaleriansäureäthylester; 60%. —  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -ketocopronsäureäthylester, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>10</sub> 92—97°; 49%. —  $\beta$ -[4-Chlorphenyl]- $\beta$ -ketopropionsäureäthylester, Kp.<sub>1</sub> 132 bis 142°; 82%. —  $\delta$ -Phenyl- $\beta$ -ketovaleriansäureäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp. 136—144° (Unwahrscheinlich! Der Referent.); (61%). — Meth. C. (LEVINE u. HAUSER, C. 1945. II. 636.):  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -ketocopronsäureäthylester, Kp.<sub>14</sub> 96—100°; 68%. —  $\gamma$ - $\gamma$ -Dimethyl- $\beta$ -ketovaleriansäureäthylester, Kp.<sub>14.5</sub> 91—95°; 43%. —  $\beta$ -Ketocaprylsäureäthylester, Kp.<sub>11</sub> 114—120°; 57%. —  $\beta$ -Ketopelargonsäureäthylester, Kp.<sub>10</sub> 120—126°; 61%. — Meth. D. ( $\alpha$ -Alkylierung von  $\beta$ -Ketoestern):  $\alpha$ -Methylacetessigester, Kp.<sub>15</sub> 75 bis 77°; 45%. — Äthylacetessigester, Kp.<sub>12</sub> 79—82°; 58%. —  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -ketovaleriansäureäthylester, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>8</sub> 83—85°; 75%. — Meth. E. (Esterkondensation):  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -ketovaleriansäureäthylester, Kp.<sub>11</sub> 81—83°; 26%. — 2-Carbäthoxycyclopentanon, Kp.<sub>12.5</sub> 106—109°; 71%. — Meth. F. (WILLSTÄTTER u. CLARKE [1914.]):  $\beta$ -Ketovaleriansäureäthylester, Kp.<sub>8.5</sub> 77—77.5°, aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ u. Cyanessigester in trockenem Ae. bei 25—30°, nach 60std. Stehen Zersetzen mit NH<sub>4</sub>Cl u. Hydrolysieren mit 10%ig. HCl; 58%; oder Meth. B; 60%, oder nach Meth. E.; 12%. — Cu-Salz, F. 148—149° (korr.), durch Schütteln des Ketoesters mit gesätt. Cu-Acetat-Lsg. nur 20—35%. — 6- u. 5.6-substituierte 2-Thiouracile, aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa, I u. dem entspr. Ketoester in absol. A., 6—7 Std. auf dem W.-Bad u. Stehen über Nacht, Neutralisieren der wss. Lsg. mit konz. HCl u. Fällen mit Eisessig bei pH 4: 6-Methyl-, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>S, F. > 300°, durch Lösen in wss. Alkali u. Fällen mit Säure; 63%. — 6-Äthyl-, F. 228,5—230,5° (aus 25 Teilen W.); 78%. — 6-n-Propyl-, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 218—219° (aus 60 Teilen W.); 70%. — 6-Isopropyl-, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 179—180° (aus 20 Teilen W.); 45%. — 6-n-Butyl-, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 207,5—209° (aus 80 Teilen W.); 31%. — 6-Isobutyl-, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 220,5—221,5° (aus 140 Teilen W.); 36%. — 6-sek.-Butyl-, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 222—224° (aus 110 Teilen W.); 55%. — 6-tert.-Butyl-, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 178—180° (aus 30 Teilen W.); 43%. — 6-n-Amyl-, F. 153—154,5° (163—164°) (aus 200 Teilen W.); 33%. — 6-n-Hexyl-, F. 144,5—145,5° (aus 350 Teilen W.); 27%. — 6-Cyclohexyl-, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 282 bis 285°, durch kontinuierliche Heißextraktion mit A. (10 cm<sup>3</sup>/g); 69%. — 6-Phenyl-, F. 263—264,5° (aus 25 cm<sup>3</sup> Eisessig/g); 45%. — 6-p-Chlorphenyl-, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>Cl, F. 289—291° (aus 50 cm<sup>3</sup> Eisessig/g); 21%. — 6-Benzyl-, F. 223—224°, durch kontinuierliche Heißextraktion mit A. u. Umkristallisieren aus Eisessig (10 cm<sup>3</sup>/g); 71%. — 6-Phenethyl-, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 223,5—225,5° (aus 10 cm<sup>3</sup> Eisessig/g); 41%. — 5.6-Dimethyl-, F. 283—285° (aus 65 Teilen W.); 42%. — 5-Methyl-6-äthyl-, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 223—224° (aus 35 Teilen W.); 48%. — 5-Äthyl-6-methyl-, F. 216—218° (aus 45 Teilen W.); 53%. — 5.6-Diäthyl-, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 214,5 bis 215,5° (aus 95 Teilen W.); 41%. — 5.6-Trimethylen-, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 336—337° [Zers.] (aus 190 Teilen W.); 10%. — 5- $\beta$ -Oxyäthyl-6-methyl-, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 265 bis 267° (aus 75 Teilen W.); 13%. — 5-Propyl-2-thiouracil, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 161 bis 163,5° aus Valeriansäureäthylester, Ameisenester u. Na-Draht in trockenem Ae., nach Stehen über Nacht Abdestillieren von Lösungsm. u. unveränderten Estern im Vakuum bei Zimmertemp., Zusetzen von I u. absol. A. u. 7std. Erhitzen auf dem Wasserbad; aus W. Kristalle; 10% (bezogen auf Valerianester). — Analog werden gewonnen: 5-n-Butyl-2-thiouracil, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 151,5—153,5°; 6%. — 5-Isopropyl-2-thiouracil, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 242—244°; 6%. — 5-Äthyl-2-thiouracil,

$C_6H_8ON_2S$ , F. 190—192°, aus Ameisensäuremethylester, Buttersäuremethylester u.  $CH_3ONa$  in wasserfreiem Ae., 4 Tage bei Zimmertemp., Zusetzen von I, Abdestillieren des Ae. nach 4 Std., nach Zugeben von A. 1 Std. unter Rückfluß; Kristalle aus Isopropanol; 3,6% (bezogen auf Buttersäureester). Das Na-Salz des Formylbuttersäuremethylesters reagiert nicht mit I in wss. Lsg., hingegen mit Methylisothioharnstoff (aus dem Sulfat u. NaOH) zu 2-Methylthio-4-oxo-5-äthylpyrimidin, F. 187—191° (korr.), das beim Entmethylieren mit trockenem HCl bei 210° neben einer Verb. vom F. 205° 5-Äthyl-2-thiouracil liefert. — 5-Cyan-2-thiouracil,  $C_5H_3ON_3S$ , F. 285° (Zers.), aus  $C_2H_5ONa$ , I u.  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -äthoxyacrylsäureäthylester in absol. A., 1 Std. unter Rückfluß u. Stehen über Nacht, nach Einengen, Verdünnen mit W. u. Neutralisieren auf pH 7, Abfiltrieren einer Fällung u. Ansäuern des Filtrats auf pH 2; aus W. Kristalle; 14%. — 2-Mercapto-4-amino-5-carbäthoxy-pyrimidin, F. 277° (korr.; Zers.), durch Erhitzen der vorst. erhaltenen Fällung mit W. u. Ansäuern auf pH 3; nach Umkristallisieren aus 4%ig. HCl u. nachfolgender Extraktion mit heißem W. Kristalle; 54%. — 2-Mercapto-4-aminopyrimidin-carbonsäure-(5),  $C_5H_5O_2N_3S$ , F. 276—279° (korr.; unter Zers.), aus vorst. Verb. durch 2,5 std. Erhitzen mit wss. alkoh. NaOH; nach Umkristallisieren aus 5%ig. HCl und Extraktion mit heißem W. Kristalle; 78%. — 5-Carbäthoxy-2-thiouracil,  $C_7H_8O_3N_2S$ , F. 253—254°; 49%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2197—2204. Dez. 1945. Stamford, Conn., Amer. Cyanamid Co.) R. LORENZ. 3272

Helge Aspelund und Ove Backman, Einwirkung von Alkali auf einige tri- und tetrasubstituierte Barbitursäuren. 5-Phenyl-5-äthyl-1,3-dimethyl-(VIII), 3,5-Diphenyl-5-äthyl-1-methyl-(IX), 5,5-Diallyl-1,3-dimethyl-(VII), 3-Phenyl-5,5-diallyl-1-methyl-(X), 3-Phenyl-5,5-diäthyl-1-methyl-(VI), 1,5-Diphenyl-5-äthyl-(III) u. 1-Phenyl-5,5-diäthylbarbitursäure (I) wurden aus den entsprechenden Malonsäureestern u. substituierten Harnstoffen bzw. aus den entsprechenden Barbituraten durch Alkylierung dargestellt. Bei der Kondensation von Diäthylmalonsäureäthylester mit Phenylharnstoff (II) werden die besten Ausbeuten an I bei der Verwendung von 1,5—2 Molen Alkoholat/1,1 Mol II erhalten. Das aus Phenyläthylmalonsäureäthylester (IV) u. II gebildete III fiel in erheblich schlechterer Ausbeute an, da IV z. T. in  $\alpha$ -Phenylbuttersäureäthylester u.  $(C_2H_5)_2CO$  gespalten wurde u. letzteres in Ggw. von  $NaOC_2H_5$  zu Phenylallopansäureäthylester (V) reagiert. Daneben entstanden noch andere Umsetzungsprodd., u. a. Phenyläthyl-N-phenylmalonsäure. Alle trisubstituierten Barbiturate ließen sich in 65—80%ig. Ausbeute mit  $(CH_3)_2SO_4$  in die entsprechenden tetrasubstituierten verwandeln. Die Hydrolyse der tetrasubstituierten Barbiturate mit alkoh. NaOH ergab die entsprechenden Malonsäuren, die der N,N'-substituierten sind jedoch unbeständige Verbb. u. gehen unter Abspaltung von  $CO_2$  in die entsprechenden Ureide über. Diese Rk. verläuft bei Anwesenheit eines weiteren Phenylsubstituenten nicht einheitlich. So entstand aus VI N-[ $\alpha$ -Äthylbutyryl]-N-methyl-N'-phenylharnstoff u. Diäthyl-N-methyl-N'-phenylmalonsäure, die jedoch leicht wieder zu VI ringgeschlossen wird. Dagegen zeigten die aus den 5,5-di- u. 5,5,1-trisubstituierten Barbitursäuren erhaltenen Malonsäuren keine Neigung zum erneuten Ringschluß u. spalteten beim Erwärmen in wss. A.  $CO_2$  ab. Die aus VII erhaltene Malonsäure gab weniger leicht  $CO_2$  ab, war nicht krist. u. wurde leicht wieder ringgeschlossen, die aus VIII erhaltene spaltete überhaupt kein  $CO_2$  ab.

Versuche: Phenylallopansäureäthylester,  $C_{10}H_{12}O_3N_2$ , F. 107—108° (A.), durch 8std. Kochen von  $NaOC_2H_5$  (aus 3,5 g Na), 20 g IV u. 11,35 g II u. 12std. Stehen u. Ausschütteln des Nd. mit W.; 3,25 g (Ausbeute); gibt bei 10 Min. Kochen mit alkoh. NaOH 100% II. — 1,5-Diphenyl-5-äthylbarbitursäure (III), F. 137—138°, durch Eindampfen der vorst. alkoh. Lsg., Ausziehen mit W., Ansäuern bis pH 6 u. Ausäthern; 28,8%. — Äthylphenyl-N-phenylmalonsäure,  $C_{18}H_{18}O_4N_2$ , F. 128 bis 129° (Zers.; nach Erstarren dann F. 143—144°), a) aus der Mutterlauge von III durch starkes Ansäuern; 1,63 g; b) durch Aufnehmen von III in wenig 0,83 n NaOH, Zufügen von wenig nHCl, Ausäthern u. Abdampfen; 60%. — N-[ $\alpha$ -Phenylbutyryl]-N'-phenylharnstoff,  $C_{17}H_{18}O_2N_2$ , F. 144—145°, durch  $\frac{1}{2}$ std. Kochen von 0,5 g vorst. Verb. in 30%ig. wss. A.; 0,36 g; gibt beim Kochen in wss. alkoh. NaOH II. — 1-Phenyl-5,5-diäthylbarbitursäure (I), F. 176—177°, wie III aus 3,5 g Na, absol. A., 20 g Diäthylmalonsäureäthylester u. 13,64 g II; 82%. — Diäthyl-N-phenylmalonsäure,  $C_{14}H_{16}O_4N_2$ , F. 146—147° (Zers.; nach Erstarren dann F. 120 bis 122°), durch 12std. Hydrolyse von 0,5 g I in NaOH; 0,04 g. — N-[ $\alpha$ -Äthylbutyryl]-N'-phenylharnstoff,  $C_{13}H_{16}O_2N_2$ , F. 127—127,5° (A.), a) durch 3std. Kochen von 2,6 g I in 0,5 n NaOH; 0,96 g; daneben 22% vorst. Verb. u. Diäthylmalonsäure(?),



F. 94—97° (wird erst bei 110° klar); b) durch 1 $\frac{2}{3}$ std. Kochen von 0,35 g vorst. Verb. in NaOH; 0,11 g. — Durch 10—15 Min. Schütteln von 1 Mol der entsprechenden Barbitursäure mit 1,1 Mol (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 0,8 n NaOH u. Rekrystallisation aus A. entstanden die folgenden Barbitursäure: 5-Phenyl-5-äthyl-1,3-dimethyl-(VIII), F. 87—88°; 68%. — 5,5-Diallyl-1,3-dimethyl-(VII), F. 51—53°; 71%. — 3,5-Diphenyl-5-äthyl-1-methyl-(IX), F. 103—104°; 64%. — 5,5-Diallyl-1-methyl-3-phenyl-(X), F. 99—100°; 90%. — 5,5-Diäthyl-1,3-dimethyl-, F. 86—87°; 90%. — N-[ $\alpha$ -Phenylbutyryl]-N,N'-dimethylharnstoff, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 111—112° (A.), durch 48std. Stehen von 0,5 g VIII in alkoh. NaOH; 0,4 g. — N-[Diallylacetyl]-N,N'-dimethylharnstoff, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 162—163° (A.), wie vorst. aus 1 g VII; 0,65 g. — Äthylphenyl-N-methyl-N'-phenylmalonursäure, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 113—114° (Gasentw.), aus 1 g IX u. NaOH, Ausäthern (im Ae. 0,16 g N-Phenyl-N'-methylharnstoff) u. fraktionierte Fällung mit HCl; 0,21 g. — N-[Diallylacetyl]-N-methyl-N'-phenylharnstoff, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 128—129°, aus X u. NaOH; 15%. — N-[ $\alpha$ -Äthylbutyryl]-N-methyl-N'-phenylharnstoff, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 132° (A.), aus VI u. alkoh. KOH. — Diäthyl-N-methyl-N'-phenylmalonursäure, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 104—105°; gibt beim 48std. Stehen mit NaOH wieder VI. (Acta Acad. Aboensis, Math. Physica 14. Nr. 14. 1—19. 1944.)

LEHWALD. 3272

Wyman R. Vaughan und Spencer L. Baird jr., Die Herstellung einiger Phthalazine und verwandter Verbindungen. Eine Anzahl neuer substituierter Phthalazine u. Phthalazonderiv. wurde hergestellt. In den Phthalazinderiv. ist das 1-ständige Chloratom reaktionsfähig u. kann durch die Methoxygruppe ersetzt werden.

Versuche (FF. kor.) : 6-Chlorphthalazon, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>Cl, F. 272,2—273,5° (Eisessig), aus 5-Chlorphthalid durch Bromierung zum 3-Brom-5-chlorphthalid, Kp.<sub>1,5</sub> 132—135°; 90% (Ausbeute), u. dessen Hydrolyse; 57%. — 1,6-Dichlorphthalazin, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 150—151° (unkorr., Zers., CCl<sub>4</sub>), aus vorst. Verb. u. POCl<sub>3</sub>, 70%. — 1-Methoxy-6-chlorphthalazin, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>Cl, F. 116—116,6° (Ligroin), aus vorst. Verb. u. Na-Methylat in CH<sub>3</sub>OH; gelbgrüne Nadeln. — 6-Chlorphthalid, F. 109,6—110°, aus Phthalid durch Nitrierung, Red. zum 6-Aminophthalid durch Hydrierung in Eisessig über Pd/BaSO<sub>4</sub> u. SANDMEYER-Rk. bei —5°, 78,4%. — 3-Brom-6-chlorphthalid, Kp.<sub>3</sub> 119—122°, aus vorst. Verb. durch Bromierung bei 115—120°. — 5-Chlorphthalaldehydsäure, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Cl, F. 122—124° (unkorr., W.), aus vorst. Verb. durch Kochen mit Wasser; Nadeln. — 7-Chlorphthalazon, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>Cl, F. 246,5—246,7° (A.), aus vorst. Verb. Nadeln; 95%. — 1,7-Dichlorphthalazin, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 161—162° (unkorr., CCl<sub>4</sub>), aus vorst. Verb. u. POCl<sub>3</sub>, 15 Min. unter Rückfluß, gelbe Nadeln; 66,5%. — 1-Methoxy-7-chlorphthalazin, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>Cl, F. 134,9—135,9° (Ligroin), aus vorst. Verb. u. Na-Methylat in CH<sub>3</sub>OH, gelbe Nadeln. — 6-Oxyphthalid, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, F. 200,5—201,2° (W.), aus 6-Aminophthalid durch Diazotierung u. Verkothen der Diazoniumsalzlg. mit 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Nadeln; 80,2%. — 6-Methoxyphthalid, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, F. 119,5—121° (W.), aus vorst. Verb. u. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in alkal. Medium, Nadeln. — 7-Methoxyphthalazoncarbonsäure-(4), C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 230,8—231° (Zers.), aus 2-Methyl-4-methoxyacetophenon u. KMnO<sub>4</sub> in wss. Pottaschelsg.,  $\frac{1}{2}$  Std. bei 100°, u. Behandlung der auf pH 8 u. 90° eingestellten Lsg. mit Hydrzinsulfat in wss. NaOH; 49,2%. — 7-Methoxyphthalazon, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 221,9—222,2° (W.), aus vorst. Verb. durch Erhitzen über den Schmelzpunkt; quantitativ. — 1-Chlor-7-methoxyphthalazin, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>Cl, F. 144,9—145,5° (CCl<sub>4</sub>), aus vorst. Verb. u. POCl<sub>3</sub>, gelbe Nadeln; 84%. — 1,7-Dimethoxyphthalazin, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 125,6—125,9° (Ligroin), aus vorst. Verb. u. Na-Methylat in CH<sub>3</sub>OH, gelbe Nadeln. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1314—16. 19/7. 1946. Hanover, Dartmouth Coll., Steele Chem. Labor.)

WALTER SIMON. 3272

John Controulis und C. K. Banks, Alkoxy-symm.-triazine. Zufällig wurde beobachtet, daß die phenol. OH-Gruppe weniger rasch als die alkoh. mit 2-Chlor-4,6-diamino-symm.-triazinen reagiert. Viel günstiger als die Umsetzung von Alkoholen mit 2-Chlor-symm.-triazinen in Ggw. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ist die Darst. von Alkoxy-symm.-triazinen nach der WILLIAMSON-Rk., indem man sie zu den Na-Alkoholaten im überschüssigen Alkohol die Chlortriazine zutropft u. bis zu 5 Std. am Rückfluß kocht. Von den verschied. geprüften Alkoholen reagieren die iso- u. sek. Alkohole etwa gleich rasch wie die primären. Dagegen gelang es nicht, die entsprechenden Deriv. von tert.-Butanol, Benzhydrol, Menthol, Xanthydrol u. Fluorenol darzustellen. Ob das Mißlingen ster. Hinderung zuzuschreiben ist, wurde nicht entschieden. Die N-Best. bei der Elementaranalyse bereitet große Schwierigkeiten u. konnte weder nach DUMAS noch nach KJELDAHL, selbst mit Spezialkatalysatoren, nicht befriedigend gelöst werden. Neben den 2-Alkoxy-symm.-triazinen wurden noch 2-Isopropyl-

thio-4.6-diamino-symm.-triazin, 2-Alkoxy-4-oxyalkylamino-6-amino-symm.-triazine u. 2-Alkoxy-4.6-bis-[oxyalkylamino]-symm.-triazine dargestellt. Bemerkenswert ist die Eig. der meisten Verbb., den Histaminschock zu mindern. Die Wrkg. steigt mit zunehmender Länge des 2-Alkylrestes bis zum Butylderiv. an, um dann wieder abzufallen. Weder der Übergang von Äthern zu Thioäthern noch die Substitution der 4- u. 6-Aminogruppen verändern die Aktivität wesentlich.

Versuche: Die 2-Alkoxy-4.6-diamino-symm.-triazine werden allg. so erhalten, daß man zu einer äquivalenten Menge Na-Alkoholat in überschüssigem Alkohol 2-Chlor-4.6-diamino-symm.-triazin unter Rühren in der Hitze zutropft; es wird heiß filtriert u. evtl. nach Einengen abgekühlt; nach Umkristallisation weiße krist. Stoffe.

— 2-Methoxy-4.6-diamino-symm.-triazin, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>5</sub>, F. 229—230°, umkrist. aus Dioxan; 81% (Ausbeute). — 2-Äthoxy-, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>5</sub>, F. 182°, umkrist. aus W.; 72%. — 2-n-Propoxy-, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>5</sub>, F. 182—183°, umkrist. aus W.; 88%. — 2-Isopropoxy-, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>5</sub>, F. 172°, umkrist. aus W.; 78%. — 2-n-Butoxy-, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>5</sub>, F. 174—175°, umkrist. aus W.; 75%. — 2-Isobutoxy-, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>5</sub>, F. 186°, umkrist. aus Dioxan-W.-Gemisch; 93%. — 2-sek.-Butoxy-, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>5</sub>, F. 173—174°, umkrist. aus Dioxan; 50%. — 2-n-Pentoxy-, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>5</sub>, F. 147°, umkrist. aus A.-W.-Gemisch; 28%. — 2-n-Hexoxy-, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>5</sub>, F. 152°, umkrist. aus Dioxan-W.-Gemisch; 58%. — 2-n-Heptoxy-, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>5</sub>, F. 139°, umkrist. aus Dioxan-W.-Gemisch; 63%. — 2-n-Octoxy-, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>5</sub>, F. 122—124°, umkrist. aus Bzl.; 46%. — 2-n-Nonoxy-, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>5</sub>, F. 115°, umkrist. aus Xylol; 41%. — 2-n-Decoxy-, C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>5</sub>, F. 121 bis 123°, umkrist. aus Bzl.; 29%. — 2-Allyloxy-, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>5</sub>, F. 181—182°, umkrist. aus A.; 82%. — 2-β-Äthoxyäthoxy-, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>, F. 155—156°, umkrist. aus W.; 33%. — 2-β-Phenoxyäthoxy-, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>, F. 184—185°, umkrist. aus A.; 77%. — 2-Cyclohexoxy-, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>5</sub>, F. 209°, umkrist. aus Dioxan-W.-Gemisch; 53%. — 2-Benzoyloxy-, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>5</sub>, F. 187°, umkrist. aus A.-Xylol-Gemisch; 65%. — 2-β-N,N-Dimethylaminoäthoxy-, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>6</sub>, F. 122°, umkrist. aus A.-W.-Gemisch; 37%. — 2-γ-N,N-Diäthylaminopropoxy-, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>6</sub>, F. 147°, umkrist. aus Aceton-W.-Gemisch; 38%. — 2-β-Morpholinoäthoxy-, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>, F. 211—212°, umkrist. aus W.; 46%. — 2-Isopropylthio-, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>S, F. 190°, durch 16std. Kochen einer wss. alkoh. Lsg. von Isopropylmercaptan u. 2-Chlor-4.6-diamino-symm.-triazin; umkrist. aus A.-W.-Gemisch; 68%. — 2-Äthoxy-4.6-di-[monoisopropanolamino]-symm.-triazin, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, F. 119—120°, umkrist. aus W.; 49%. — 2-Äthoxy-4-monoisopropanolamino-6-amino-symm.-triazin, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>, F. 140—142°, umkrist. aus W.; 83%. — 2-n-Butoxy-4-monoisopropanolamino-6-amino-symm.-triazin, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>, F. 131°, umkrist. aus A.-W.-Gemisch; 87%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1946—48. 15/11. 1945. Detroit, Mich., Parke, Davis & Co.)

FAUST. 3313

### Mono- und Oligosaccharide.

Jean Courtois und Marcel Ramet, *Untersuchungen über Diosephosphat*. 5. Mitt. Seine Bildung durch Oxydation von Fructose-6-phosphat. (4. vgl. C. 1943. I. 26.) Der NEUBERG-Ester (I; Fructofuranose-6-monophosphorsäureester) wurde nach NEUBERG [1918] durch 2½std. Erhitzen von Fructofuranose-1.6-diphosphat mit Oxalsäure auf 100° hergestellt, als Ba-Salz abgetrennt, über das Strychninsalz in A. bei 50° u. dann über das Ba-Salz gereinigt. Die zeitliche Verfolgung der Oxydation einer 0,01 mol. Lsg. von I mit 0,1 n HJO<sub>4</sub> bei 17° wurde durch Rücktitration von HJO<sub>4</sub> aus entnommenen Proben mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ermittelt u. ließ erkennen, daß die Oxydation zunächst schnell, später sehr langsam verläuft. Pro Mol I werden 3 Mol HJO<sub>4</sub> verbraucht unter Bldg. von 1 Mol Diosephosphat (II; OHCH<sub>2</sub>OH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>), 2 Mol Ameisensäure (III) u. 1 Mol Glykolsäure (IV). III wurde quantitativ durch Wasserdampfdest. abgetrennt u. titrimetr. ermittelt, IV durch seine violette EGGRIWE-Rk. (vgl. Z. analyt. Chem. 89. [1932.] 121; Kochen mit Dioxynaphthalin/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) nachgewiesen, II durch die Überführung in Phosphoglykolsäure (V) nachgewiesen. Zum Nachw. von V wurden 3,97 g des Ba-Salzes von I in 200 cm<sup>3</sup> 3%ig. HCl gelöst, das Ba<sup>++</sup> durch 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt, zum Filtrat 12,84 g NaJO<sub>4</sub> zugesetzt, nach 3tägigem Stehen mit 10 g KHCO<sub>3</sub> alkalisiert u. langsam 400 cm<sup>3</sup> W. + 4 cm<sup>3</sup> Br<sub>2</sub> zugefügt. Nach 24std. Stehen mit 30 cm<sup>3</sup> HCl ansäuern, den Überschuß an Br<sub>2</sub> im Vakuum mit Luft abblasen, mit Ba(OH)<sub>2</sub> neutralisieren, dann 20 g Ba-Acetat zusetzen, den Nd. in verd. HNO<sub>3</sub> aufnehmen, mit Ba(OH)<sub>2</sub> neutralisieren u. aus dem gebildeten [BaPO<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>Ba] V als Chininsalz, H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>COOH(C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (F. 148°; [α]<sub>D</sub> —183,3°) nachweisen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 539—40. Nov./Dez. 1944. Paris, Fac. de Pharm., Labor. de Chim. Biol.)

LEHWALD. 3400



Charles D. Hurd und William A. Bonner, *Die Glykosylierung von Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von Grignard-Reagens.* (Vgl. C. 1947. 201.) Bei der Rk. von Phenyl-MgBr (I) mit Tetraacetylglucosylchlorid (II) oder -bromid (III) entsteht *Glucosylbenzol* (IV), das als *Tetraacetat* in zwei anomeren Formen isoliert wurde. Diese Glykosylierung ist sowohl bezüglich der Zucker- als auch der GRIGNARD-Komponente verallgemeinerungsfähig u. liefert gute Ausbeuten. Sie gelingt nur dann, wenn über die zur Glykosylierung erforderliche Menge hinaus genügend RMgX angewendet wird, um alle Acetylgruppen in R<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)OH zu überführen (z. B. mindestens 9 Mole I pro Mol II). Es wird nachgewiesen (s. Vers.-Teil), daß die Acetylgruppen des II von I rascher angegriffen werden als das Cl, obgleich schon vor Verbrauch aller Acetylreste die Rk. mit dem Cl in erheblichem Umfange einsetzt. Da beim Angriff des I auf die Acetylgruppen die von den asymm. C-Atomen 2 bis 5 ausgehenden Bindungen nicht berührt werden, muß das so erhaltene IV an diesen C-Atomen konfiguratativ mit der D-Glucose ident. sein, während die Konfiguration der beiden Anomeren an C<sub>(1)</sub> noch offen ist. Das durch GRIGNARD-Rk. gewonnene IV unterscheidet sich nicht von dem früher durch FRIEDEL-CRAFTS-Glycosylierung von Bzl. (C. 1947. 201. 202.) gewonnenen Prod., dessen ster. Konfiguration damit (bis auf C<sub>(1)</sub>) geklärt ist. Gleiches gilt von dem auf beiden Wegen erhältlichen *Xylosylbenzol*. Wahrscheinlich sind auch die durch FRIEDEL-CRAFTS-Rk. zugänglichen 1.1-Diaryl-1-desoxyzuckeralkohole mit den als Ausgangsmaterial verwendeten Zuckern konfiguratativ ident., da bei der Arylierung der prim. entstehenden Glucosylbenzole der Pyranosering zwischen O u. C<sub>(1)</sub> aufgespalten wird u. somit die Konfiguration an C<sub>(5)</sub> intakt bleiben dürfte.

Versuche ([ $\alpha$ ]<sub>D</sub>-Werte in Chlf.): D-Glucopyranosylbenzol (IV), durch Zutropfen einer äther. Lsg. von 5,00 g II zu äther. I (aus 17,3 cm<sup>3</sup> Brombenzol) unter Rühren u. 4—5 std. Kochen, Trennen der ätherl. von den wasserl. Anteilen, Neutralisieren der letzteren u. Eindampfen. *Tetraacetat* (V), aus dem rohen IV mit Acetanhydrid + Na-Acetat; 82% (Ausbeute) (bezogen auf II); daraus durch Kristallisation aus Isopropanol die  $\beta$ -Form, F. 155—156°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> —18,6° (c = 2,010), 71,6% von V. u. aus der Mutterlauge die  $\alpha$ -Form, sirupös, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> +39,9° (c = 1,029), 28,4% von V; KMnO<sub>4</sub>-Oxydation von  $\alpha$ -V u.  $\beta$ -V gab *Benzoessäure*. — Folgende Verb. wurden analog  $\alpha$ -V bzw.  $\beta$ -V dargestellt: *p*-[Tetraacetyl-D-glucosyl]-toluol (VI), 75%, davon 73,4%  $\beta$ -Form, F. 138,5°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> —42,4° (c = 1,122) u. 26,6%  $\alpha$ -Form, Sirup, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> +40,0° (c = 1,772). — *l*-[Tetraacetyl-D-glucosyl]-naphthalin, 65%, davon 66,7%  $\beta$ -Form, F. 186,5—187°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> +1,3° (c = 0,718) u. 33,3%  $\alpha$ -Form, Sirup, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> +95,4° (c = 2,312). — *l*-[Tetraacetyl-D-glucosyl]-n-butan, 59,4%, daraus  $\alpha$ -Form, F. 109—109,5°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> +77,2° (c = 1,050) u.  $\beta$ -Form, Sirup, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> +3,5° (c = 2,274). — *Triacetyl-D-xylosylbenzol*, 86,6%, davon 75,0%  $\beta$ -Form, F. 168,5—169°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> —57,5° (c = 1,470) u. 25,0%  $\alpha$ -Form, Sirup, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> —23,0° (c = 2,440). — *p*-[Triacetyl-D-xylosyl]-toluol, 82,3%, davon 86,0%  $\beta$ -Form, F. 126°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> —60,2° (c = 1,230) u. 14,0%  $\alpha$ -Form, Sirup, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> —34,4° (c = 3,790). — *Heptaacetyl-lactosylbenzol*, 69,4%, davon 59,0%  $\beta$ -Form, F. 217°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> —7,5° (c = 1,140) u. 41,0%  $\alpha$ -Form, Sirup, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> +10,7° (c = 3,595). — Die folgenden *Carbinole* wurden als ätherl. Anteile der Rk.-Prodd. aus RMgX u. Polyacetylglykosylhalogenid (vgl. IV) gewonnen: *Methyl-diphenyl* (VII), F. 78—80° (Ac./PAe.); 95,4—100%. — *Methyl-di-p-tolyl* (VIII), Kp.<sub>3</sub> 134—135°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5822; 98,5—100%; daneben stets geringe Mengen von *Di-p-tolyl*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>, F. 119—119,5°. VIII geht durch wiederholte Dest. bei Atmosphärendruck in *1.1-Di-p-tolyläthylen*, F. 59—60° (CH<sub>3</sub>OH), über. — *Methyl-dinaphthyl*-(I)-, 66%. — *Methyl-di-n-butyl*-, Kp.<sub>0.2</sub> 63 bis 64°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4333; 95,6%. — *Methyl-diisopropyl*-, 50,8%. — *Methyl-dibenzyl*-, 100%. — Rk. von 0,0122 Mol III zuerst mit 0,0911 Mol I (III innerhalb 2 Std. unter Rühren zutropfen) u. dann mit 0,0425 Mol p-Tolyl-MgBr u. nachfolgende Acetylierung des wasserl. Anteils gab 3,38 g Rohprod., aus dem durch zweimalige Kristallisation aus Isopropanol ein Prod. vom F. 150,5—152,5° erhalten wurde; dieses liefert bei 3 std. Kochen mit alkal. KMnO<sub>4</sub> *Terephthalsäure* [Methylester, F. 139,5—140° (verd. CH<sub>3</sub>OH)] u. *Benzoessäure*, F. 120—122°, im Verhältnis 1:9, woraus auf ein ca. gleiches Verhältnis von VI:V im rohen Rk.-Prod. geschlossen wird; aus dem ätherl. Anteil des Rk.-Prod. wurde VII isoliert. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1972—77. 15/11. 1945. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.)

H. PRACEJUS. 3400

Charles D. Hurd und William A. Bonner, *Die Reaktion von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Polyacetylglykosylderivaten von Kohlenwasserstoffen.* Acetylierte Glykosyl-KW-stoffe (vgl. vorst. Ref.) lassen sich mit arom. KW-stoffen u. überschüssigem AlCl<sub>3</sub> zu symm. oder unsymm. 1.1-Diaryl- (oder auch 1-Alkyl-1-

aryl)-1-desoxyzuckeralkoholen umsetzen. Die symm. Diarylverb. sind ident. mit den Prodd., die durch einstufige Bisarylierung von Polyacetylglukosylhalogeniden (I) erhalten wurden. Wendet man bei der zweistufigen Arylierung der I zuerst Bzl. u. dann Toluol an, so erhält man ein anderes, stereoisomeres Prod. als bei umgekehrter Reihenfolge. Die Arylierung am C<sub>(1)</sub> geht also ohne Racemisierung vor sich. Die Verb., die durch Phenylierung des p-[Tetraacetyl-β-D-glucosyl]-toluols (II) erhalten wurde, bezeichnen Vf. als α-Phenyl-β-tolyl-, das Anomere als β-Phenyl-α-tolyl-desoxy-sorbit, wobei die wahre konfigurative Zuordnung noch offen ist. — Bei der FRIEDEL-CRAFTS-Tolylierung des sirupösen „Tetraacetyl-α-D-glucosylbenzols“ (III), das als Nebenprod. der GRIGNARD-Glykosylierung von Bzl. anfiel (vorst. Ref.), entstanden Mischkristalle von α-1-p-Tolyl-β-1-phenyl- u. β-1-p-Tolyl-α-1-phenyl-1-desoxy-sorbit. Die bei den GRIGNARD-Glykosylierungen auftretenden Sirupe dürften also Anomerengemische sein.

Versuche: 1.1-Diphenyl-1-desoxy-D-sorbit (IV)-pentaacetat, F. 93—95° (Isopropanol), durch 6 std. Kochen von 4 g Tetraacetyl-β-D-glucosylbenzol mit 13 g AlCl<sub>3</sub> u. Bzl. u. Acetylierung des wasserlös. Anteils; 66 % roh (Ausbeute) bzw. 2,5 g rein. IV (Hydrat), F. 155—156,5° mit methanol. NaOCH<sub>3</sub>; 88 %. — Acetophenon, Kp. 198—202°, neben IV; 1,7 g. — 1.1-Diphenyl-1-desoxy-D-xylit, F. 168,5°, wie IV aus Triacetyl-β-D-xylosylbenzol; wurde über das sirupöse Acetat (32 %) gereinigt; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> 73,2° (c = 0,28; Dioxan). — α-1-Phenyl-β-1-p-tolyl-1-desoxy-D-sorbit (Hydrat) (V), C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> · H<sub>2</sub>O, F. 151,5—153,5° (W.), aus 1 g II mit Bzl. u. AlCl<sub>3</sub> wie IV; über das sirupöse Acetat (39 %) gereinigt; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> 55,8° (c = 0,305; Dioxan); 0,21 g gab mit sd. wss. alkal. KMnO<sub>4</sub> p-Benzoylbenzoesäure (VI), F. 196—196,5° (W.). — α-1-Phenyl-β-1-p-tolyl-1-desoxy-D-xylit, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, F. 163,5—164° (W.), aus p-[Triacetyl-β-D-xylosyl]-toluol, Bzl. u. AlCl<sub>3</sub> wie IV, wurde über das sirupöse Acetat (16 %) gereinigt. — α-1-p-Tolyl-β-1-phenyl-1-desoxy-D-sorbit (Hydrat) (VII), C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> · H<sub>2</sub>O, F. 167—170° (W.), aus 4,00 g Tetraacetyl-β-D-glucosylbenzol, Toluol u. AlCl<sub>3</sub> wie IV (5 Std. bei 77—83°), über das sirupöse Acetat (54 %) gereinigt; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> 58,8° (c = 0,4; Dioxan), 0,67 g; gab mit alkal. KMnO<sub>4</sub> VI, F. 190—192°. — p-Methylacetophenon, Kp.<sub>50</sub> 138—150°, neben VII, 3 g. Semicarbazon, F. 206,5—207,5°. — Mischkristalle aus V + VII, F. 145—146° (W.), durch gemeinsames Umkristallisieren von V + VII. Das gleiche Prod. (F. 152,5—161°) entstand durch Rk. von 2,26 g III mit AlCl<sub>3</sub> u. Toluol (analog VII) u. Reinigung über das Acetat (0,75 g). (J. Amer. chem. Soc. 67. 1977—79. 15/11. 1945.)

H. PRACEJUS. 3400

C. C. Barker, E. L. Hirst und J. K. N. Jones, Die Methylierung von α-Methylglucopyranosid und α-β-Methylxylopyranosiden mit Thalliumhydroxyd und Methyljodid. Die Methylierung von β-Methyl-d-glucopyranosid (I) mit TlOH u. CH<sub>3</sub>J verläuft ähnlich wie bei der α-Verbindung. Neben dem Tetramethyl-β-methylglucosid werden die Trimethyl-β-methylglucoside gebildet, u. zwar etwa 62 % der 2.4.6.-20 % der 2.3.6.-, 15 % der 3.4.6.- u. 3 % der 2.3.4.-Verbindung. — Die Stellung der CH<sub>3</sub>-Gruppe am C<sub>1</sub> hat keinen Einfl. auf den Verlauf der Methylierung. — Wird nach der gleichen Meth. eine Mischung von α- u. β-Methyl-d-xylosid methyliert, so entstehen neben dem vollständig methylierten Xylosid die Dimethylmethyl-d-xyloside, unter denen die 2.4-Dimethylverb., deren Konst. bewiesen wird, den Hauptanteil hat.

Versuche: I (F. 105°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —34°, c = 1 in W.) in wss. Lsg. wird mit 1,6 n TlOH konz., Nd. filtriert u. mit CH<sub>3</sub>J behandelt; Sirup, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4462; nach der Fraktionierung werden die verschied. Trimethylderiv. nach bekannten Methoden bestimmt. — Methyl-d-xylosid (Kp.<sub>0,01</sub> 180° Badtemp.; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +62° in W.) wird mit 1,64 n TlOH-Lsg. eingedampft u. mit CH<sub>3</sub>J methyliert. Aus der die Dimethylderiv. enthaltenden Fraktion nach Erhitzen mit 8 %ig. HCl. Neutralisieren, Filtrieren u. Eindampfen Sirup, aus dem durch Verreiben mit Aceton/Pae. 2.4-Dimethyl-d-xylose, F. 108°, krist., Mutarotation von [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —30° → +22° (nach 24 Std.). — 2.4-Dimethyl-d-xyloseanilid, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N, F. 170°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —82° in Dioxan. Durch Oxydation des verbleibenden Zuckersirups mit Br<sub>2</sub> Abscheidung von 2.4-Dimethyl-d-xyloensäure, die durch Dest. im Vakuum 2.4-Dimethyl-d-xylopyranolacton (n<sub>D</sub> 1,4768; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +23° in Chlf.) liefert; Mutarotation von [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —15° → +30°. Das Amid zeigt negative WEERMAN-Reaktion. — Das vorst. Oxydationsprod. enthält außerdem die 3.4-Dimethylverb., nachgewiesen als Hydrazodicarbonamid, u. 2.3-Dimethyl-d-xyloolacton. (J. chem. Soc. [London] 1946. 783—84. Sept. Bristol, Univ. u. Manchester, Univ.)

Rossow. 3400

John Honeyman, Synthese von Zucker. Nach Ansicht des Vf. ist die genaue Struktur von Saccharose nicht bekannt, da IRVINE (J. Amer. chem. Soc. 54. [1932.]



1097) feststellte, daß bei den Verss. von PICTET u. VOGEL nicht Saccharose, sondern *Isosaccharose* entsteht. (Chem. and Ind. 1944. 407—08. 25/11. Ipswich.)  
LEHWALD. 3400

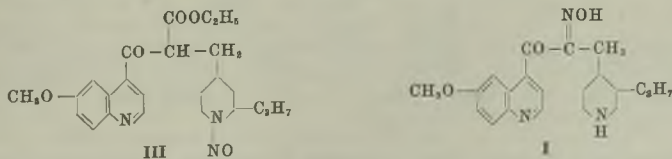
### Alkaloide.

**Mladen Deželić und Dragutin Tomić**, *Verbindungen des Nicotins mit aromatischen Säuren.* (Vgl. C. 1939. II. 4219.) Die Verb. des *Nicotins* (I) mit aromat. Säuren werden unter dem Gesichtspunkt der Darst. kristallisierbarer Verb. untersucht. Nicht krist. sind die Verb. des I mit niedrigen aliph. Säuren, Phenol, Guajacol, Kresolen, Malon-, Bernstein-, Brenztrauben-, Malein-, Fumar-, Benzoe-, o-, m- u. p-Aminobenzoe-, Mandel-, u. Zimtsäure, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, o-Nitrophenol, Salol, p-Aminosalicyl-, Benzil- u. Protocatechusäure. Krist. werden folgende Verb. des I dargestellt: Mit *m-Nitrobenzoesäure* 1 : 3 (F.) 113,5 bis 114,5°, ( $[\alpha]_D^{20}$  + 11,8°); mit *p-Nitrobenzoesäure* 1 : 3 (135—142°, + 14,8); mit *3,5-Dinitrobenzoesäure* 1 : 3 (134—135°, + 12,8); mit *3-Nitrosalicylsäure* 1 : 3 (165 bis 166°, + 7,1); mit *5-Nitrosalicylsäure* 1 : 1 (117—118°, + 8,6); mit *Sulfosalicylsäure* 1 : 1 (212—212,5°, + 8,2); mit *Sulfanilsäure* 1 : 1 (170—171°, + 10,0); mit *o-Phthal-säure* 1 : 1 (126—127°, + 12,0). Die Löslichkeit der Verb. in W., A., Methanol, Äthylacetat u. Ae. wird tabellar. angegeben. Allg. fördert die OH-Gruppe in o-Stellung zu COOH-, die Nitro- u. die Sulfogruppe die Kristallisierbarkeit der I-Salze. (Kemijski Vjestnik [Chem. Nachr.] 17. 39—57. 1943. Zagreb, Univ., Pharm. Fak., Inst. für Chemie u. Med. Fak., Inst. für Pharmakol. u. Toxikol.)

R. K. MÜLLER. 3500

**C. F. Koelsch**, *6'-Methoxy-8-oximino-3-propylrubatoxanon.* (Vgl. C. 1945. I. 1248, 1249; C. 1945. II. 649.) Nachst. Verss. wurden als Modellrkt. zur Synth. von Chinin durchgeführt. Die Red. des erhaltenen *6'-Methoxy-8-oximino-3-propylrubatoxanon* (I) sollte interessante Ergebnisse bringen. Da aber bereits eine Synth. von Chinin veröffentlicht wurde (vgl. WOODWARD u. DOERING, C. 1945. II. 500), wurde diese Arbeit nicht weitergeführt.

Versuche: *4,4-Dicarbäthoxy-3-methoxymethyl-Δ<sup>6</sup>-heptonitril*, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N, Kp.<sub>19</sub> 192—195°, aus Malonester, γ-Methoxycrotonnitril u. Na in absol. A., 90 Min. Kochen, Zugabe von NaJ u. Allylchlorid, weitere 90 Min. Erhitzen; 70% (Ausbeute). — *4-Methoxymethyl-3-propylpiperidon* (2), C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>6</sub> 175—180°, aus 420 g vorst. Verb. in A. mit H<sub>2</sub> in Ggw. von RANEY-Ni (2200 lbs., 150°, 3½ Std.), Entfernen des Lösungsm. u. 20std. Rühren mit wss. KOH, Ausäthern u. Ansäuern der wss. Lsg., Filtrieren, Ausäthern u. Erhitzen des Prod. auf 185°; 180 g. — *4-Methoxymethyl-3-propylpiperidin*, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>ON, Kp.<sub>26</sub> 118—122°, durch Red. von 100 g vorst. Verb. mit Na in Butanol (43 g Rohprod., daneben 37 g *Neutralanteile*, Kp.<sub>8</sub> 140 bis 220°), nach Dest. Reinigung über das *Pikrat* (F. 112—116°, gelbe Nadeln aus Bzl.), hygroskop. Öl. *Pikrolonat*, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>ON · C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, F. 184—185° (Bzl.), gelbe Nadeln. — *4-Brommethyl-3-propylpiperidinhydrobromid* (II), C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NBr<sub>2</sub>, durch 6std. Kochen von 12,5 g vorst. Verb. mit 51%ig. HBr; hellbrauner Sirup; 22 g. — *3-Propyl-1-azabicyclo-[2.2.1]-heptan*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N, aus II durch Wasserdampfdest. mit verd. NaOH; Öl. *Pikrat*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 129—130° (verd. A.), gelbe Prismen. *Pikrolonat*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N · C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, F. 204—205° (A.), hellgelbbraune Prismen. — *1-Nitroso-3-propylpiperidyl-(4)-methylmalonsäure*, aus der wss. Lsg. von 21,5 g II mit wenig HBr u. NaNO<sub>2</sub>, Erwärmen auf 70°, Zugabe des *Nitrosoprod.* (16,6 g) zu Na u. Malonester in A. u. Istd. Kochen; 11,8 g glasige Masse. *Ca-Salz*, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Ca · 1,5 H<sub>2</sub>O, schwer lösl. Kristalle aus Wasser. — *β-[1-Nitroso-3-propylpiperidyl-(4)-propionsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 106° (verd. Essigsäure), aus 9,7 g vorst. Säure durch



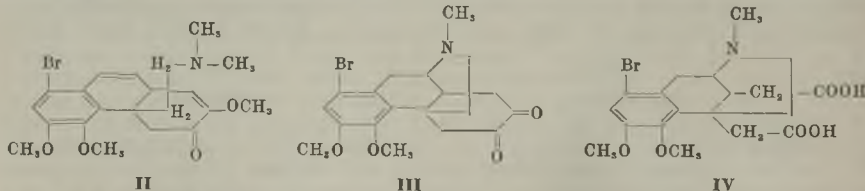
Erhitzen auf 150°; Tafeln; 7,9 g. — *β-[3-Propylpiperidyl-(4)-propionsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, sintert bei 244°, F. 247° (unter Aufschäumen) (A./Ae.), aus 1 g vorst. Säure u. CuCl in konz. HCl, Eindampfen im Vakuum, Entfernen des Cu mit H<sub>2</sub>S, des HCl mit Ag<sub>2</sub>O u. des überschüssigen Ag mit H<sub>2</sub>S; aus A./Ae. Kristalle. — *β-[1-Nitroso-*

*3-propylpiperidyl-(4)]-propionsäuremethylester*, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>7</sub> 195—197°, aus vorvorst. Säure u. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; gelbes Öl. — Aus 5,5 g vorst. Esters u. Chininsäureäthylester mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in Ae. (24 Std. bei 40° im geschlossenen Gefäß u. 2 Tage bei Raumtemp., Ausschütteln mit NaOH u. HCl, Ansäuern u. Neutralisieren der alkal. Lsg.) entstand III (hellbraunes Öl; 3,6 g), das bei lstd. Kochen mit wss. HCl unter CO<sub>2</sub>-Entw. 1,25 g *6'-Methoxy-8-oximino-3-propylrubatoxonon (I)-dihydrochlorid* gab, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>·2HCl, Zers. bei > 245°, aus A. + Ae. Nadeln. *Monoacetat*, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, sintert bei 195°, F. 198° (unter Gasentw. u. Schwarzfärbung); aus W. Nadeln. (J. Amer. chem. Soc. 68. 146—47. Jan. 1946. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) ASCHERL. 3500

C. F. Koelsch, *Eine Synthese von β,β'-Dipropyladipinsäure*. Im Zusammenhang mit der vorst. referierten Arbeit sollte zur Konfigurationsaufklärung eines synthet. Homologen des Hydrochinins *3,4-Dipropylpiperidin* über nachst. Verb. dargestellt werden. Die Arbeit wurde kurz vor der Vervollendung abgebrochen.

Versuche: *Dihydrosofrol*, Kp.<sub>19</sub> 114°, durch Hydrierung von Isosofrol bei 100 Atm. in Ggw. von RANEY-Ni. — *1,2-Methylenedioxy-4-propionyl-5-propylbenzol* (I), C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, F. 51—52° (PAe.), Kp.<sub>24</sub> 184—186°, durch 50—55 Min. Kochen von 164 g vorst. Verb., 100 g Propionylchlorid u. 50 ml POCl<sub>3</sub> in 100 ml Toluol, Gießen in W. u. fraktionierte Dest. der organ. Schicht; Tafeln; 79 g, daneben 92 g Ausgangsmaterial. — *1,2-Methylenedioxy-4-[α-oximinopropyl]-5-propylbenzol*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, F. 99—101° (Ae./PAe.), aus 2,2 g I in A. u. Butylnitrit in HCl, 24 Std. Stehen; hellgelbe Nadeln; 1,9 g. — *o-Propylpiperonylsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, F. 139—141° (30%ig. Essigsäure) aus 0,7 g vorst. Verb. a) durch 15 Min. Rühren mit HCl, CH<sub>3</sub>COOH u. Formalin über das *Diketon* (gelbes Öl), das mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. alkoh. NaOH behandelt wurde; Nadeln; 0,1 g; b) in schlechter Ausbeute mit alkal. KMnO<sub>4</sub>; c) mit heißem Acetanhydrid, 30% — *o-Propylpiperonylamid*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, F. 179° (Bzl.), aus vorst. Säure mit SOCl<sub>2</sub>, dann mit NH<sub>3</sub>; Nadeln. — *1,2-Methylenedioxy-4,5-dipropylbenzol*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, F. 25°, Kp.<sub>23</sub> 158—160°, durch 8std. Kochen von I u. Resorcin mit Zn-Amalgam in wss. HCl; Öl; 75—80%. — *1,2-Dichlormethylenedioxy-4,5-dipropylbenzol*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 34—35°, Kp.<sub>23</sub> 184—187°, durch Erhitzen vorst. Verb. mit PCl<sub>5</sub> 1/2 Std. auf 110—120° u. 1 Std. auf 150—160° unter Abdest. des gebildeten PCl<sub>3</sub>; 79—84%. — *Kohlensäure-4,5-dipropylbrenzcatechinester*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, F. 70—73° (A.), durch lstd. Rühren vorst. Verb. mit W. bei 55—60°; Tafeln; 99%. — *4,5-Dipropylbrenzcatechin* (II), C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, F. ca. 43°, Kp.<sub>15</sub> 184—187°, aus vorst. Verb. in A. u. NaOH in O<sub>2</sub>-freiem W. durch 30 Min. Kochen unter N<sub>2</sub>, Ansäuern u. Ausäthern; 76%. *Pb-Salz*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Pb, mit Pb-Acetat in Methanol. — *3,6-Dibrom-4,5-dipropyl-o-chinon*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, F. 144—146° (Essigsäure), aus 3,4 g II u. Br<sub>2</sub> in Essigsäure; tiefrote Prismen; 4,2 g. — *3,6-Dibrom-4,5-dipropylbrenzcatechin*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, F. 83—84° (Essigsäure), aus vorst. Chinon mit Zn/CH<sub>3</sub>COOH; Nadeln. — *4,5-Dipropylcyclohexandiol-(1,2)*, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>13</sub> 170—173°, durch Hydrierung von 43 g II in Ggw. von RANEY-Ni (200 Atm., 175°, 5 Std.) u. Entfernung von II mit Pb-Acetat in A.; viscoses Öl; 13 g. — *β,β'-Dipropyladipinsäure*, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, F. 94—95° (verd. Essigsäure), aus 6,2 g vorst. Verb. u. CrO<sub>3</sub> in Essigsäure, 8 Std. bei Raumtemp.; Nadeln; 2,65 g. (J. Amer. chem. Soc. 68. 148—49. Jan. 1946. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) ASCHERL. 3500

Kakuji Goto und Tatsuo Arai, *Abbau von 1-Brommethylsinomenin*. 51. Mitt. über *Sinomenin*. (50. vgl. Bull. chem. Soc. Japan 17. [1942.] 113.) *1-Brom-4-methylsinomenin* (I), C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>NBr, aus 1-Bromsinomenin u. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in Ggw. von CH<sub>3</sub>OH in 3 Tagen; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> —12,3° (CH<sub>3</sub>OH); löst sich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rosa. *Methojodid*,



C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>NBr·CH<sub>3</sub>J, F. 257° (W.). *Des-N-methyl-1-brom-4-methylsinomenin* (II), C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>NBr, F. 143°, durch 10 Min. Erhitzen vorst. Methojodids in 1%ig. NaOH auf 100°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +133,3° (CH<sub>3</sub>OH); Prismen; in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. grün. *Methojodid*, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>NBr·CH<sub>3</sub>J, F. 228° oder 241° (A.); [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> —47,7° (CH<sub>3</sub>OH); in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. gelbgrün. — *1-Brom-4-methylsinomenol* (1-Brom-3,4,7-trimethoxy-6-oxyphe-



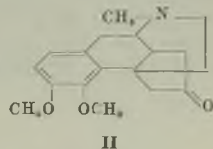
nanthren), C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br, F. 134° (Eisessig), durch ½std. Kochen von 1,5 g vorst. Methojodids mit 5%ig. NaOH; 0,2 g (Ausbeute). *Acetylderiv.*, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>Br, F. 168° (CH<sub>3</sub>OH). — *1-Brom-4-methylsinomeninon* (III), C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>NBr, F. 110°, durch ½std. Erhitzen von I mit 15%ig. HCl auf 100°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 79,2° (Chlf.); Platten aus Ae.; liegt z. T. als Dienol vor, da FeCl<sub>3</sub>-Rk. in CH<sub>3</sub>OH rot. *Methojodid*, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>NBr · CH<sub>3</sub>J, F. 251°; [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> + 23,1° (W.). *Dioxim*, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 235°; Nadeln; [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> + 131,7° (Chlf.-A.). *Furazan*, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 152° (CH<sub>3</sub>OH), durch 1½std. Kochen des vorst. Dioxims in 25%ig. KOH; Nadeln; [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> + 94° (CH<sub>3</sub>OH). — *1-Brom-4-methylsinomeninsäure* (IV), C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>NBr, F. 271° (20%ig. CH<sub>3</sub>OH), durch 5½std. Kochen von 1,3 g III mit 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eisessig, Vakuumabdampfen u. Reinigen über das Ba.-Salz; 60 mg; ist rechtsdrehend. (Bull. chem. Soc. Japan 17. 304—07. Juni 1942. Tokio, Kitasato Inst. [Orig.: dtseh.]) LEHWALD. 3500

**Kakuji Goto und Tatsuo Arai, Über 1.1'-Dithebaol.** 57. Mitt. über *Sinomenin*. (56. vgl. Bull. chem. Soc. Japan. 18. [1943.] 218; vgl. auch vorst. Ref.) Analog dem *Sinomenol* (vgl. Proc. Imp. Acad. [Tokyo] 2. [1926.] 414.) wird *Acetylthebaol* durch 2std. Kochen in 10%ig. KOH in 10—20%ig. Ausbeute in *1.1'-Dithebaol* verwandelt, mit 50%ig. KOH findet dagegen nur Entacetylierung statt. Das durch Methylieren von *Thebaolchinon* erhaltene *Methylthebaolchinon* wird durch *Perhydrol* zu *5.6.5'-Trimethoxy-2.2'-diphensäure* oxydiert. Schließlich wird aus *Benzoylthebaolchinon* analog *5.5'-Dimethoxy-6-benzoyloxy-2.2'-diphensäure* erhalten.

Versuche: *1.1'-Dithebaol*, C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>, F. 296°, durch 2std. Kochen von *Acetylthebaol* in 16,5%ig. wss. alkoh. NaOH, Ansäuern, Auskochen des isolierten Nd. mit CH<sub>3</sub>OH, Aufnehmen des Rückstandes in Chlf. u. Fällen mit Ae.; der nichtkrist. Anteil wurde erneut mit NaOH behandelt; Prismen; 45% (Ausbeute); gibt mit *Diazobenzolsulfonsäure* nur eine schwach Rosafärbung. *Dimethyläther*, C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>, F. 163°, Prismen aus CH<sub>3</sub>OH. *Diäthyläther*, C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>, F. 138°; Prismen. *Diacetylderiv.*, C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>, F. 205°; Rosetten aus CH<sub>3</sub>OH. *Dibenzoylderiv.*, C<sub>48</sub>H<sub>44</sub>O<sub>8</sub>, F. 316°, flache Prismen aus CH<sub>3</sub>OH. — *Methylthebaolchinon*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, F. 194°, durch Hydrolysieren von *Acetylthebaol* mit 5%ig. NaOH, Methylieren mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 33%ig. NaOH bei 90—100°. Aufnehmen des Nd. in Chlf.; gelbe Prismen aus Eisessig oder CH<sub>3</sub>OH; 90%. — *Phenazin*, C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 165°; gelbe Prismen aus Eisessig; in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. blau; in HCl-Lsg. rosa. — *5.6.5'-Trimethoxy-2.2'-diphensäure*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>, F. 214°, durch 3maliges ¼std. Kochen von 1 g *Methylthebaolchinon* in Eisessig mit 28%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Verdünnen, Gießen in Soda, Ansäuern des Filtrats u. Extrahieren mit Chlf.; flache Prismen aus CH<sub>3</sub>OH; 0,4 g. *Dimethylester*, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>, F. 93°, rhomb. Tafeln aus CH<sub>3</sub>OH. — *5.5'-Dimethoxy-6-benzoyloxy-2.2'-diphensäure*, C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>, F. 236°, durch Benzoylieren von *Thebaol* zum *Benzoylderiv.* (F. 100°), Oxydieren zum *Chinon* (F. 216°) u. Oxydieren mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wie vorst.; rhomb. Tafeln aus CH<sub>3</sub>OH. *Dimethylester*, C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>, F. 159°, rhomb. Prismen aus CH<sub>3</sub>OH. (Bull. chem. Soc. Japan 18. 248—51. Juni 1943. [Orig.: dtseh.]) LEHWALD. 3500

**Kakuji Goto und Kimiyo Michi, Darstellung von Methylidihydrosinomenilon aus Methylsinomeninsäure.** 58. Mitt. über *Sinomenin* (57. vgl. vorst. Ref.) Während *4-Methylsinomeninsäure* (I) durch Kochen mit *Acetanhydrid*, anschließendes Erhitzen mit NH<sub>3</sub> u. Sublimation in *4-Methylidihydrosinomenilon* (II) verwandelt wird, bleibt *Sinomeninsäure* (III) bei diesem Vorgang unverändert. Beim Behandeln von I mit SOCl<sub>2</sub> entsteht unter CH<sub>3</sub>-Abspaltung das *Dichlorid* oder *Anhydrid* von III, das mit NH<sub>3</sub> in das *Imid* übergeführt wird. Das *Imid* von I konnte aber durch Behandeln von I mit SOCl<sub>2</sub> in Ggw. von CaCO<sub>3</sub> u. dann mit NH<sub>3</sub> erhalten werden.

Versuche: *4-Methylidihydrosinomenilon* (II), C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N, F. 99—104°, a) durch ¾std. Kochen von 2 g I in *Acetanhydrid*, Vakuumabdampfen, 1¼std. Erhitzen auf 100—110°. Reinigen über das *Hydrochlorid*; 0,7 g; [α]<sub>D</sub><sup>16</sup> + 209,84° (Chlf.); b) aus *Dihydrosinomenilon* + äther. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. *Hydrochlorid*, F. 140—152°, Tafeln aus *Methanol*/*Aceton*. *Methojodid*, F. 240—242°, aus CH<sub>3</sub>OH Tafeln. *Oximhydrochlorid*, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> · HCl, F. 283—286°. — *4-Methylsinomeninsäureimid*, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 239—241°, durch ltägiges Stehen von 2 g I in Chlf. mit SOCl<sub>2</sub> u. CaCO<sub>3</sub>; Vakuumdest., Ausziehen mit Chlf., ltägiges Stehen mit NH<sub>4</sub>OH (D. 0,8), Vakuumabdampfen u. Neutralisieren mit *Essigsäure*; [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> — 54,62° (CH<sub>3</sub>OH); Nadeln aus A.; 0,3 g (Ausbeute). — *Sinomeninsäureimid*, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 130—142° (Zers.), durch 24std. Stehen von 3,3 g I mit SOCl<sub>2</sub> u. Weiterbehandeln wie bei vorst. Verb.; [α]<sub>D</sub><sup>16</sup> + 89,18° (CH<sub>3</sub>OH); Tafeln aus CH<sub>3</sub>OH; 1,6 g. — III, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, F. 286—292° (Zers.), aus



2 g I u. SOCl<sub>2</sub>, Hydrolysieren, Aufnehmen des Nd. in NH<sub>4</sub>OH—CH<sub>3</sub>OH u. Fälln mit Essigsäure, viereckige Tafeln; ca. 1 g. (Bull. chem. Soc. Japan 19. 140—42. Juli 1944. [Orig.: dtsh.])

LEHWALD. 3500

### Natürliche Farbstoffe.

W. K. McEwen, *Untersuchungen in der Pyrrolreihe*. 15. Mitt. *Sterische Hinderung. Die Synthese von N-Methylätioporphyrin*. 1. Mitt. (14. vgl. C. 1945. II. 800.) Vf. beschreibt die Darst. von *N-Methylätioporphyrin* (I), dessen Mol. infolge ster. Hinderung nicht eben gebaut sein kann. Neben I entsteht bei der Methylierung von Ätioporphyrin (II) mit CH<sub>3</sub>J ein jodhaltiges Prod., das nicht identifiziert werden konnte. Metallkomplexe von I werden beschrieben.

Versuche: *N-Methylätioporphyrin* (I), C<sub>33</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>, F. ca. 245°, aus II u. CH<sub>3</sub>J durch 50tägiges Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohr im Dunkeln u. Ausziehen mit 6%ig. HCl nach Zugabe von Zn-Acetat; daneben *Verb. C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>J* (?), F. ca. 260°, gibt mit Zn bei 260° II. — *Zinkkomplex von I*, C<sub>33</sub>H<sub>39</sub>N<sub>4</sub>ClZn oder C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>Zn, durch Erhitzen von I u. ZnCl<sub>2</sub> in sd. Methanol (3 Min.); purpurfarbene Nadeln, wird durch 14%ig. HCl zu I zersetzt, analog *Kupferkomplex*, C<sub>33</sub>H<sub>39</sub>N<sub>4</sub>ClCu oder C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>Cu, gegen HCl beständig. (J. Amer. chem. Soc. 68. 711—13. April 1946. Dayton, Ohio, Harvard Univ., Converse Memorial Labor.)

H.-E. TOUSSAINT. 3550

### Terpene.

M. S. Kharasch, Frances Engelmann und W. H. Urry, *Reaktionen von Atomen und freien Radikalen in Lösung*. 5. Mitt. *Das nichtkoplanare freie l-Apocamphylradikal*. (4. vgl. C. 1945. I. 384.) Zur Unters. des Verh. nichtkoplanarer Radikale wurde das freie *l-Apocamphylradikal* durch Erhitzen des Peroxyds (I) von Apocamphancarbonsäure-(1) (II) in CCl<sub>4</sub> dargestellt, das aber nicht beständig ist u. weiter reagiert. Aus der Rk.-Lsg. wurden isoliert: 36% *l-Chlorapocamphan* (III), 9% *Bi-l-apocamphyl* (IV), 50% *Apocamphan-1-carbonsäureapocamphylester* (V), 5% II u. C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. I ist sehr stabil u. wird erst nach 24 Std. Erhitzen in CCl<sub>4</sub> zersetzt. Die Trennung von III u. C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> gelang nur durch Zers. des letzteren mit anorgan. Basen. Nachst. Rk.-Mechanismus wird angenommen (R = *l-Apocamphylradikal*): RCOO—OOCR → R· + CO<sub>2</sub> + RCOO·; R· + CCl<sub>4</sub> → RCl + Cl<sub>3</sub>C·; R· + RCOO· → RCOOR; R· + RCOO—OOCR → RCOOR + RCOO·; 2R· → RR; RCOO· → R· + CO<sub>2</sub>; R· + RCOO—OOCR → RR + CO<sub>2</sub> + RCOO·; 2Cl<sub>3</sub>C· → C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>.

Versuche: I, aus II in wss. Ae. + Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 16 Std. bei —5 bis 10° u. Abdunsten; krist. aus CH<sub>3</sub>OH. — III, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>Cl, F. 170—171° (CH<sub>3</sub>OH), aus I in CCl<sub>4</sub> durch 20std. Kochen, Abdest. u. Hochvakuumrektifikation (die einzelnen Fraktionen wurden bei —24 u. —80° aufgefangen), Sublimation der flüchtigeren Bestandteile (aus einem Teil hiervon wurde durch 24std. Stehen mit NaNH<sub>2</sub> in fl. NH<sub>3</sub> u. Titration auf Cl nach VOLHARD sowie des Gesamt-Cl die Menge an C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> ermittelt), Zers. von C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> mit KOH in Diäthylenglykol. Abdest. u. Hochvakuumsublimation. — IV, C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>, F. 216—217°, aus dem nichtflüchtigen Rückstand nach Dampfdest. u. Abtrennen von II mit 5%ig. NaOH durch Aufnehmen in Ligroin u. Abdampfen. II, F. 211°, aus V durch Verseifen mit KOH. Daneben *Apocamphanol-(1)*, F. 160—161°. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2428—29. Dez. 1943. Chicago, Ill., Univ., G. H. Jones Labor.)

LEHWALD. 3600

### Hormone.

Ulrich V. Solmssen, *Die Synthese von östrogenen Indenderivaten und Bemerkungen über die Konfiguration von Stilböstrol*. Na-*p*-Methoxyphenylacetat u. *m*-Methoxybenzaldehyd ergaben *m*-Methoxy- $\alpha$ -[*p*-methoxyphenyl]-zimtsäure (als Nebenprod. entstanden 3,4'-Dimethoxystilben u. *m*-Methoxy- $\alpha$ -[*p*-methoxyphenyl]-zimtsäureanhydrid), die Hydrierung lieferte *m*-Methoxy- $\alpha$ -[*p*-methoxyphenyl]-hydrozimtsäure, Ringschluß mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> die beiden Isomeren 2-[*p*-Methoxyphenyl]-6-methoxyindanon-(3) u. 2-[*p*-Methoxyphenyl]-4-methoxyindanon-(3), die Zuordnung der Strukturen erfolgte aus den Rkk. mit Äthyl-MgBr, demgegenüber die letztere infolge ster. Hinderung inert ist. Aus ersterem entstand nach anschließender Dehydratisierung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2-[*p*-Methoxyphenyl]-3-äthyl-6-methoxyinden-(2) (I), Entmethylierung mit HBr ergab hieraus 2-[*p*-Oxyphenyl]-3-äthyl-6-oxyinden-(2) (IV),



das instabil ist u. sich an der Luft zersetzt, dessen *Diacetyl*-(II) u. *Dipropionyl*deriv. (III) aber stabil sind. Hydrierung von I ergab 2-[*p*-Methoxyphenyl]-3-äthyl-6-methoxyindan (V), nach Entmethylierung das stabile 2-[*p*-Oxyphenyl]-3-äthyl-6-oxyindan. Die Spektren von II u. III weisen Ähnlichkeit mit dem von trans-Stilben auf, sind aber verschied. von dem von Stilböstrol (4.4'-Dioxy- $\alpha$ - $\beta$ -diäthylstilben), eine trans-Konfiguration wäre daher möglich. Bei Tierverss. an kastrierten Mäusen war II stärker östrogenakt. als IV, V wenig u. III weniger als II wirksam.

Versuche: *m*-Methoxy- $\alpha$ -[*p*-methoxyphenyl]-zimtsäure, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, F. 169° (Essigsäure), aus 99 g Na-p-Methoxyphenylacetat (F. 197°) + 71,5 g *m*-Methoxybenzaldehyd in Eisessig durch 6std. Kochen bei 175° (Bad), Gießen in W. u. Stehen, Behandeln des abfiltrierten Nd. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in der Wärme, Ausäthern (A) u. Ansäuern der alkal. Lsg.; 92% (Ausbeute). — 3.4'-Dimethoxystilben, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, F. 109 bis 110°, aus A durch Abdampfen u. fraktionierte Kristallisation aus A.; 8,8 g. — *m*-Methoxy- $\alpha$ -[*p*-methoxyphenyl]-zimtsäureanhydrid, C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>, F. 120—121°, aus der alkoh. Mutterlauge bei vorst. Verb.; liefert bei Hydrolyse vorvorst. Verbindung. — *m*-Methoxy- $\alpha$ -[*p*-methoxyphenyl]-hydrozimtsäure, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, F. 106° (wss. A.), aus der 3. vorst. Verb. in Eisessig durch Hydrierung über Pd, Abdampfen der filtrierten Rk.-Lsg., Aufnehmen in sd. A. u. Zufügen von W.; 79,8%. — 2-[*p*-Methoxyphenyl]-6-methoxyindanon-(3), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, F. 96°, Kp.<sub>2</sub> 240—250° (Bad), aus vorst. Verb. + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durch 1½std. Schütteln unter Verschluss, Gießen in Eis, Zufügen von Ae., Abdampfen der abgetrennten organ. Schicht, Aufnehmen des Rückstandes in Aceton, Zufügen von PAe. in der Hitze u. Abkühlen; nach Abfiltrieren (B) durch Eindampfen; 34,4%. Daneben aus B 2-[*p*-Methoxyphenyl]-4-methoxyindanon-(3); 34,4%. — 2-[*p*-Methoxyphenyl]-3-äthyl-6-methoxyindan (I), C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, F. 87—88°, aus vorst. Verb. (F. 96°) + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ in Ae. + Bzl., Stehen u. Istd. Kochen, Abdest., 2std. Kochen, Zers. mit Eis + NH<sub>4</sub>Cl; aus der Bzl.-Schicht durch Vakuumabdampfen, 2std. Kochen des Öles mit 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Aufnehmen in Bzl. u. Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; pfirsichfarbene Kristalle aus CH<sub>3</sub>OH; 71,4%. — 2-[*p*-Oxyphenyl]-3-äthyl-6-oxyindan (IV), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, F. 136°, aus I in Eisessig + 48%ig. HBr durch Kochen, Verdünnen mit W., Alkalisieren, Ausäthern. Ansäuern der wss. Phase, Ausäthern u. Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus Bzl.; aus A. schwach gefärbte Kristalle; instabil. *Diacetyl*deriv. (II), C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, F. 118—120° (Ligroin). *Dipropionyl*deriv. (III), C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, F. 88—89°, Blättchen aus CH<sub>3</sub>OH. — 2-[*p*-Oxyphenyl]-3-äthyl-6-oxyindan (V), C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, F. 162—163° (A.), 2 g, aus I in absol. CH<sub>3</sub>OH durch Hydrierung über Pd u. Entmethylierung in Eisessig + HBr unter N<sub>2</sub>; 1,25 g. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2370—75. Dez. 1943. Nutley, N. J., Hoffmann-La Roche Labors.) LEHWALD. 3750

James H. Hunter und John A. Hogg, 1-Äthyl-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydrophenanthrencarbonsäure-(2), 7-Methoxy-2-methyl-2-carbomethoxy-1-keto-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren (BACHMANN u. Mitarbeiter, C. 1943. I. 1060) gibt mit äquimol. Mengen C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr ein 1-Äthylidenderivat (I), C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, F. 144 bis 145°. Katalyt. Hydrierung mit anschließender Hydrolyse u. Demethylierung ergibt ein Gemisch der Diastereoisomeren der 1-Äthyl-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydrophenanthrencarbonsäure-(2), C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, F. 90—110° (Semihydrat, wasserfreie Verb. aus dem Benzylammoniumsalz, F. 95°). Die synthet. Verb. zeigt die gleiche starke Östruswrkg. in Dosen von 0,8—0,9  $\gamma$  wie die natürliche, beim Abbau von Östradiol erhaltene Verb., die *Doisynolsäure* (MIESCHER, C. 1946. II. 1801); Hydrolyse von I u. anschließende Demethylierung gibt eine ungesätt. Phenolsäure, F. 217—219°, die in Dosen über 0,3  $\gamma$  volle Östruswrkg. zeigt. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1676—77. Aug. 1946. Kalamazoo, Mich., Upjohn, Co.) TIMMLER. 3750

## Vitamine.

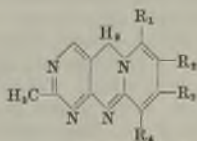
William Shive und Gwyn White Shive, Die Kondensation von Brenztraubensäure und Formamid. Die Frage, ob  $\alpha$ -Formimidopropionsäure (I) ähnlich wie *d*-(—)-Alanin bei der Biogenese von Vitamin B<sub>2</sub> (II) als Intermediärprod. eine Rolle spielt, wurde von den Vff. durch die Synth. von I entschieden. Beim Vereinigen von Formamid (III) u. Brenztraubensäure (IV) entsteht  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -formamidopropionsäure (V). Diese verliert bei längerem Stehen über CaO 1 Mol H<sub>2</sub>O u. liefert I in guter Ausbeute. Beim Aufbewahren von V im geschlossenen Gefäß entsteht unter allmählicher Verflüchtigung *dl*-*N*-Acetylalanin (VI). Ebenso entsteht VI beim Erhitzen von V mit überschüssiger IV auf 90—100° unter Entw. von CO<sub>2</sub>. I besitzt geringere II-Wrkg.

als *dl*-Alanin, so daß, falls die Biogenese von II über Alanin erfolgt, I nicht als Intermediärprod. anzunehmen ist. Bei der Ozonolyse von 2-Picolin entsteht ebenfalls I.

Versuche:  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -formamidopropionsäure: 1 Vol. III wird unter Kühlung mit 2 Voll. IV vereinigt. Die Mischung erstarrt alsbald vollständig. F. 53—55° (Chlf.). Ausbeute nahezu theoretisch. —  $\alpha$ -Formimidopropionsäure entsteht aus V nach 14tägigem Stehen derselben im Vakuum über CaO u. durch Behandeln des entstandenen Prod. mit Essigester in 41%ig. Ausbeute. F. 176° unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung. *dl*-N-Acetylalanin: durch 6std. Destillieren von V bei 100° im Vakuum u. Behandeln des Rückstandes mit Essigester. F. 137—138° (Essigester). (J. Amer. chem. Soc. 68. 117—19. Jan. 1946. Louisiana, Univ., Dep. of Chem.)

SCELLENBERGER. 3800

Katashi Makino, Shiro Morii, F. S. Chang und Yoshiya Tagami, *Synthese des Adermins und dessen verwandte Pyridiniumverbindungen*. Vff. synthetisieren Aderminhydrochlorid (I) durch katalyt. dehydrierenden Ringschluß von Äthoxymethylbernstensäuredinitril (II) mit Alaninäthylester (III) zu 2-Methyl-3-oxy-4,5-dicyanpyridin, Red. zur 4,5-Di-[aminomethyl]-Verb. u. Verkochung von deren Diazoniumchlorid. — Ferner werden Adermin-4-methyläther- u. -4-äthylätherhydrochlorid (IV) durch dehydrierenden Ringschluß von Methoxy- (bzw. Äthoxy-) acetylaceton (V) mit Cyanacetamid (VI) zu 2-Methyl-6-oxy-5-cyan-4-methoxymethylpyridin, Nitrierung in 3-Stellung, Austausch von 6-OH gegen Cl, katalyt. Red. zur Diaminoverb., Cl-Abspaltung u. Austausch der NH<sub>2</sub>-Gruppen gegen OH wie bei I, dargestellt. — Veranlaßt durch die Annahme, daß I, Nicotinsäureamid (VII) u. -diäthylamid (VIII) ihre biol. Wrkg. in Form von Pyridiniumverb., z. B. mit 2-Methyl-6-amino-5-brommethylpyrimidindihydrobromid (IX), entfalten, stellen Vff. die Kondensationsprodd. von Triacetyl-I, VII u. VIII mit IX her. Durch alkal. Ferricyanid-Lsg. werden diese Verb. zu den stark blau fluorescierenden Pyrrhromverb. X, XI u. XII oxydiert. — Im Tiervers. wird bei Rattenpellagra mit 20  $\gamma$  IV (pro Tier u. Tag) etwa der gleiche Heilungserfolg wie mit 10  $\gamma$  synthet. I erzielt.



X: R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>COO.

R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = CH<sub>2</sub>OOCCH<sub>3</sub>.

XI: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = H, R<sub>4</sub> = CONH<sub>2</sub>.

XII: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = H, R<sub>4</sub> = CON(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

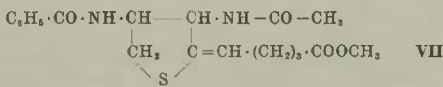
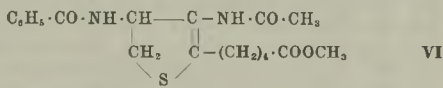
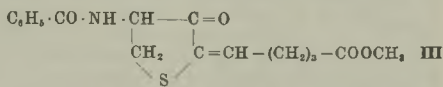
Versuche: 2-Methyl-3-oxy-4,5-dicyanpyridin, F. ca. 60° (Methanol), aus 27 g II u. 24 g III in Eisessig in Ggw. von FeCl<sub>3</sub>, Chinon u. Piperidin durch 2std. Erhitzen auf 135° unter Durchleiten von O<sub>2</sub>; 1 g (Rohausbeute). — 2-Methyl-3-oxy-4,5-di-[aminomethyl]-pyridindihydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>·2HCl + 2H<sub>2</sub>O, aus 0,2 g vorst. Verb. in Eisessig durch Einleiten von HCl-Gas u. darauf Hydrierung in Ggw. von 15%ig. Pd-Kohle; aus A. 35 mg (Ausbeute). — 2-Methyl-3-oxy-4,5-di-[oxymethyl]-pyridindihydrochlorid (I, Aderminhydrochlorid), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. u. Misch-F. 205° (A.), aus 30 mg vorst. Verb. in 1 n HCl durch Erwärmen mit NaNO<sub>2</sub> auf 80° bis zur Beendigung der N<sub>2</sub>-Entw.; 5 mg. — 2-Methyl-6-oxy-5-cyan-4-methoxymethylpyridin, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 226° (A.), aus V u. VI in A. in Ggw. von Piperidin. — 2-Methyl-6-oxy-5-cyan-3-nitro-4-methoxymethylpyridin, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, F. 210° (A.), aus vorst. Verb. in Acetanhydrid mit rauchender HNO<sub>3</sub> u. Zers. mit Eis. — 2-Methyl-6-chlor-5-cyan-3-nitro-4-methoxymethylpyridin, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl, F. 70—73° (A.), aus vorst. Verb. in Chlorbenzol durch Kochen mit PCl<sub>5</sub>-Überschuß. — 2-Methyl-3-amino-5-aminomethyl-4-methoxymethylpyridindihydrochlorid, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 147° (A.-Aceton), aus vorst. Verb. in A. durch Red. in Ggw. von PtO-Katalysator nach ADAMS u. Pd-Kohle, Einleiten von HCl-Gas u. Fällung mit Aceton. — 2-Methyl-3-oxy-5-oxymethyl-4-methoxymethylpyridindihydrochlorid (Adermin-4-methylätherhydrochlorid), aus vorst. Verb. in mineralisaurer Lsg. durch Verkochen mit NaNO<sub>2</sub>; Öl. Liefert beim Kochen des rohen Öls mit konz. HCl I. — 2-Methyl-6-oxy-5-cyan-4-äthoxymethylpyridin, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 210°. — 2-Methyl-6-oxy-5-cyan-3-nitro-4-äthoxymethylpyridin, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, F. 157°. — 2-Methyl-6-chlor-5-cyan-3-nitro-4-äthoxymethylpyridin, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl, F. 45°. — 2-Methyl-6-chlor-3-amino-5-cyan-4-äthoxymethylpyridin, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>3</sub>Cl, F. 146°. — 2-Methyl-3-amino-5-aminomethyl-4-äthoxymethylpyridindihydrochlorid, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 126°. Pikrat, F. 188°. — 2-Methyl-3-oxy-5-oxymethyl-4-äthoxymethylpyridindihydrochlorid (Adermin-4-äthylätherhydrochlorid, IV), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 134°. — Triacetyladermin (Triacetyl-I), aus



I durch 30 Min. Erhitzen mit Acetanhydrid u. Na-Acetat u. Eindampfen im Vakuum; Ol. — *N*-[2-Methyl-6-aminopyrimidinmethyl-(5)]-2-methyl-3-acetoxy-4.5-di-[acetoxy-methyl]-pyridiniumbromiddihydrobromid, C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>3</sub>, F. 268° (A.), aus Triacetyl-I u. IX in Butanol durch 30 Min. Erhitzen auf 125°. Oxydation liefert X. — *N*-[2-Methyl-6-aminopyrimidinmethyl-(5)]-3-carbamidopyridiniumbromidhydrobromid, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>, F. 225° (A.), aus VII u. IX in Isobutanol in 1 Std. bei 115°. Oxydation liefert XI. — *N*-[2-Methyl-6-aminopyrimidinmethyl-(5)]-3-carbdiäthylamidpyridiniumbromidhydrobromid, C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> + ½ H<sub>2</sub>O, F. 243° (A.), aus VIII u. IX in Isobutanol in 20 Min. bei 130°. Oxydation liefert XII. (Bull. chem. Soc. Japan. 19. 1—7. Jan. 1944. Dairen, Hosp., Biochem. Abt. [Orig.: dtisch.])

PRCHAL. 3800

Stanton A. Harris, Donald E. Wolf, Ralph Mazingo, Glen E. Arth, R. Christian Anderson, Nelson R. Easton und Karl Folkers, *Biotin*. 5. Mitt. *Synthesen von dl-Biotin, dl-Allobiotin und dl-epi-Allobiotin*. (4. vgl. C. 1945. II. 826.) Vff. kondensierten 4-Benzamido-3-ketotetrahydrothiophen (I) mit  $\gamma$ -Formylbuttersäuremethylester (II) zu 4-Benzamido-3-keto- $\Delta^{2,6}$ -tetrahydro-2-thiophenvaleriansäuremethylester (III). Aus III werden zwei isomere *Oxime* IV u. V dargestellt (syn- u. anti-Formen), deren acetylierende Red. ein Gemisch von 3-Acetamido-4-benzamido-4.5-dihydro-2-thiophenvaleriansäuremethylester (VI) u. 3-Acetamido-4-benzamido- $\Delta^{2,6}$ -tetrahydro-2-thiophenvaleriansäuremethylester (VII) liefert. Durch Hydrierung von VI u. VII werden drei racemische Formen des 3-Acetamido-4-benzamidotetrahydro-2-thiophenvaleriansäuremethylesters erhalten: aus VI die *dl*-Form (VIII) u. *dl-Allo*-Form (IX), u. aus VII ebenfalls IX neben der *dl-epi-Allo*-Form (X). Nach Verseifung werden hieraus mit Phosgen (XI) das *dl*-Biotin (XII), *dl-Allo*- (XIII) u. *dl-epi-Allobiotin* (XIV) gewonnen (bzgl. der Nomenklatur vgl. die nachst. Ref. u. Originale). XII zeigt gegenüber *Lactobacillus arabinosus* 50% der Aktivität des nativen Biotins (d-Biotin), XIII u. XIV haben keine u. VIII 1,8% der Wrkg.; am Ratten- u. Kückenvers. hat XII ebenfalls 50%, XIII u. XIV 0% der Biotinwirkung.



Versuche: *Glutarsäuremonomethylester*, Kp.<sub>23</sub> 158—165°, durch 2 Std. Erhitzen von *Glutarsäureanhydrid* u. *Methanol*, 92% (Ausbeute). —  $\gamma$ -*Carbomethoxybutyrylchlorid*, Kp.<sub>23</sub> 110—113°, aus dem Halbesteher mit SOCl<sub>2</sub>; 87%. —  $\gamma$ -*Formylbuttersäuremethylester* (II), C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>; Kp.<sub>23</sub> 100—103°, durch Hydrierung mit vergiftetem Katalysator (Pd-BaSO<sub>4</sub> u. Chinolin-S, vgl. HERSHBERG u. CASON, C. 1942. II. 1234) in Xylol, Dest. eines halogenhaltigen Prod.; Reinigung durch Dest. mit einer Spur p-Toluolsulfonsäure, Lösen in Bzl.; Fällen mit Pyridin (bis kein weiterer Nd. entsteht), Waschen mit W. u. Dest.; 52%. — 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, F. 105—106°. — 4-Benzamido-3-keto- $\Delta^{2,6}$ -tetrahydro-2-thiophenvaleriansäuremethylester (III), C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>NS, F. 116°, aus I u. II in Methanol mit etwas Piperidin und Essigsäure unter spontaner Erwärmung; 53%. *Oximgemisch*, F. 129—138°, aus III u. HONH<sub>2</sub>-Hydrochlorid in Pyridin (15 Std. bei 30°), in Chlf.-Lsg. isoliert, krist. nach Eindampfen u. Waschen mit Ae.; 59%. *Oxim* IV, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 159/160°, aus *Methanol* Nadeln. *Oxim* V, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 145—146° (Blättchen aus Isopropylalkohol), aus den Mutterlaugen von IV. — *dl*-3-Acetamido-4-benzamido-4.5-dihydro-2-thiophenvaleriansäuremethylester (VI), C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 185—186° (*Methanol*), aus 20,5 g IV—V-Gemisch mit Zn-Staub in Essigsäure-Acetanhydrid (7½ Std. Rühren im Eisbad.) nach Eindampfen im Vakuum u. Behandeln mit Ae.; 7,48 g (Ausbeute). — *dl*-3-Acetamido-4-benzamido- $\Delta^{2,6}$ -tetrahydro-2-thiophenvaleriansäuremethylester (VII), C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 162—163° (*Methanol*), aus der Ae.-Mutterlauge von VI; 5,6 g. — 3-Acetamido-4-benzamidotetrahydro-2-thiophenvaleriansäuremethylester, *dl-Allo*-(IX), C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 172—173° (*Methanol*), durch Hydrierung von VI in *Methanol* (A: Pd-Kohle bzw. B: Pd—BaSO<sub>4</sub> bei 4 atm. H<sub>2</sub> u. 30°), nach Einengen krist. 19%; bzw. aus den Mutterlaugen von X. *dl*-(VIII), C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 152—153° (Ae.), durch Extraktion der Pd-Kohle von IX (A) mit Chlf. bzw. (unrein) aus den Mutterlaugen von B durch Konzentrieren, 68% vom F. 135—140°. *dl-epi-Allo*-(X), C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 185—187° (lange Spieße mit rechteckigen Enden, aus A.), aus VII in *Methanol*

durch Hydrierung (Pd-Kohle wie bei IX), nach Extraktion des Katalysators mit A. u. Chlf. u. Eindampfen. — 3-Acetamido-4-benzamidotetrahydro-2-thiophenvaleriansäure, dl- (XV), C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 232° (Aceton), durch Verseifung von VIII in wss.-methanolischer NaOH. dl-Allo- (XVI), C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 195° (Aceton), aus IX. dl-epi-Allo- (XVII), C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 192° (W.). — 3,4-Diaminotetrahydro-2-thiophenvaleriansäuresulfat, dl-, C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>; F. 249—250° (W.-Methanol, Blättchen), aus VIII nach Verseifen mit wss. Ba(OH)<sub>2</sub> (15 Std. bei 140—150°) u. Zugeben von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. dl-Allo- (XVIII), C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>; F. 228—230° (Nadeln aus W.-Methanol) aus IX. dl-epi-Allo-, C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>; F. 283—285° (W.), aus X. — Hexahydro-2-oxo-1-thieno-[3,4]-imidazol-4-valeriansäure, dl- (dl-Biotin, XII), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 232—233° (aus W. Nadeln), a) aus XV mit wss. Ba(OH)<sub>2</sub> (16 Std. bei 140°), Ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Filtrieren, Versetzen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Behandeln mit XI (bis die Lsg. kongosauer ist), krist. Nd.; 89%; b) wie vorst. aus rohem VIII (F. 135—140°); 77%. dl-Allo- (dl-Allobiotin, XIII), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 194—196° (W.), aus 45 mg XVIII, 25 mg; bzw. aus XVI, 54%. dl-epi-Allo- (dl-epi-Allobiotin, XIV), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, Zers.-Punkt 195° (W.), aus XVII, 22%. — Zur Darst. von Biotinproben aus z. B. 10 mg Diamidoeater oder -säure (z. B. VIII—X, XV—VII) für mikrobiol. Verss. wird ein Verf. angegeben (vgl. Original). (J. Amer. chem. Soc. 67. 2096—2100. Dez. 1945. Rahway, N. J., Merck & Co.) F. J. MEYER. 3800

Donald E. Wolf, Ralph Mozingo, Stanton A. Harris, R. Christian Anderson und

Karl Folkers, Biotin. 6. Mitt. *Optische Spaltung des dl-Biotins*. (5. vgl. vorst. Ref.) a) Mandelsäurester: Biotin (I), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 229—230° (W.), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 90,7° (c = 2,04 in 0,1 n NaOH), durch Hydrolyse des nachst. Esters in 5%ig. wss. NaOH bei 70°. d(-)-Mandelsäureester, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, F. 188—189°, aus natürlichem I; oder aus dl-Biotin (II) durch Behandeln mit SOCl<sub>2</sub>, Isolieren des II-Chlorids durch Eindampfen im Vakuum u. Umsetzen mit d(-)-Mandelsäure in Chlf.; Extraktionen mit Essigester, Eindampfen der Extrakte u. Extraktion des Rückstandes mit W.; Nd.; aus Methanol-Wasser. l-Biotin, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 229—230° (W.), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> - 90,6° (c = 0,5 in 0,1 n NaOH), aus dem nachst. Ester. l(+)-Mandelsäureester, F. 184 bis 186°, aus den vereinigten Filtraten des vorst. Esters nach Verseifung. — b) Methylchinidiniumsalze: l-Biotin, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 228—231° (W.), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> - 90,5° (c = 1,78 in 0,1 n NaOH), aus dem nachst. Salz mit 3 n HCl. Methylchinidiniumsalz, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 122,7° (c = 1,94 in W.), aus II mit Methylchinidiniumhydrochlorid in W.; nach Eindampfen aus Methanol-Aceton. Biotin, F. 229—231°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 89,2° (c = 1,29 in 0,1 n NaOH), aus den Mutterlaugen des vorst. Salzes (nach Eindampfen zu einem Öl). — c) l(+)-Argininsalz (beste Meth.): Biotin, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 229 bis 231°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 90,4° (c = 1,87 in 0,1 n NaOH), aus dem nachst. Salz mit verd. HCl, 64% (Ausbeute). l(+)-Argininsalz, C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>S, F. 228—230° (wss. Isopropylalkohol), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 57,2° (c = 1,747 in W.), aus 1,44 g II u. 1,15 g l(+)-Arginin in 20 cm<sup>3</sup> W. durch Fällen mit Isopropylalkohol, nach Kühlen 92%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2100—02. Dez. 1945.) F. J. MEYER. 3800

Stanton A. Harris, Ralph Mozingo, Donald E. Wolf, Andrew N. Wilson und Karl Folkers, Biotin. 7. Mitt. *Stereochemische Beziehungen zwischen dl-Biotin, dl-Allobiotin und dl-epi-Allobiotin*. (6. vgl. vorst. Ref.) Durch Hydrogenolyse (RANEY-Ni) wird dl-Biotin (I) in dl-Desthiobiotin (II), dl-Allobiotin (III) u. dl-epi-Allobiotin (IV) in dl-Desthioallobiotin (V) übergeführt. II u. V entstehen auch durch Einw. von Phosgen (VI) auf dl-ξ,η-Diaminopelargonsäure (VII) bzw. dl-ξ,η-Diaminoallopelargonsäure (VIII), die durch Entschwefelung (RANEY-Ni) u. Verseifung aus der dl-Form (XV) bzw. aus der dl-Allo- (XVI) oder der dl-epi-Allo-Form (XVII), die Bezifferung XV—XVIII ist ident. mit der im vorst. Ref. [5. Mitt.]; s. dort auch die Darst.) der 3-Acetamido-4-benzamidotetrahydro-2-thiophenvaleriansäure dargestellt werden. Aus der Beständigkeit des I gegenüber kochender verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die III rasch zu dl-Allo-3,4-diamino-2-thiophenvaleriansäure (IX) hydrolysiert, wird der Schluß gezogen, daß in I die N-Atome zueinander in cis-, in III u. IV dagegen in trans-Stellung stehen.

Versuche: dl-Allo-3,4-diamino-2-thiophenvaleriansäure (IX), Sulfat, C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 231—232°, durch Kochen von III in 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter CO<sub>2</sub>-Entw.; 93% (Ausbeute). I, II u. V werden unter denselben Bedingungen nicht verändert. — dl-Allobiotin (III), Methyl ester, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 150—151° (Methanol), aus III in Methanol mit Diazomethan. — ξ-Acetamido-η-benzamidopelargonsäure, dl-Allo- (X), C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 169—170° (W.), aus XVI oder XVII in 0,5%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit 11 Teilen RANEY-Ni (15 Min. bei 75°, Meth. A). dl-Verb. (XI), C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 192°, aus XV nach A. — dl-Desthioallobiotin (V), C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>; F. 166°, nach A aus III oder IV;



bzw. aus X nach Verseifung mit wss. Ba(OH)<sub>2</sub> (15 Std. bei 140°) zu VIII, Ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Eindampfen u. Lösen in W.; durch Einw. von VI (Meth. B). *Methyl-ester*, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>; F. 77° (Ae.), aus V mit Diazomethan. — *dl-Desthiobiotin* (II), C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 166°, nach A aus I; bzw. nach B aus XI über VII. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2102—06. Dez. 1945. Rahway, New Jersey, Merck and Co., Res. Labors.)

F. J. MEYER. 3800

Edward S. West und Robert E. Rinehart, *Die Reaktion von Ninhydrin mit Ascorbinsäure und anderen Endiolverbindungen. Die Decarboxylierung von Dehydroascorbinsäure*. Ninhydrin (I) verhält sich gegenüber Endiolverb. als Oxydationsmittel. Aus 2 Mol I u. 1 Mol Ascorbinsäure entstehen beim Stehen in W., schneller beim kurzen Erwärmen in W. 1 Mol *Hydrindantion* (C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, F. 236°) u. 1 Mol *Dehydroascorbinsäure* (II), deren Lactonbrücke hydrolysiert wird, u. die dann bei 60°, langsamer bei Raumtemp., innerhalb von 1—2 Tagen unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung in *l*-Xylosen übergeht. Die Unbeständigkeit von I-Lsgg. ist demnach z. T. auf eine Decarboxylierung zurückzuführen. (J. biol. Chemistry 146. 105—08. Nov. 1942. Portland, Oreg., Univ., School of Med., Dep. of Biochem.) LEHWALD. 3800

M. Stacey und Lilian M. Turton, *Tetraacetylglucosonhydrat. Ein neuer Weg zu Synthesen von Analogen der Ascorbinsäure und ein möglicher Mechanismus zur Umwandlung von Hexosen in Kojisäure*. Bei der Nachbearbeitung der Synth. von Kojisäure (I) nach MAURER u. Mitarbeitern (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 64. [1931.] 2011) wird Pentaacetylglucose mit HBr/Essigsäure in *Acetobromglucose* verwandelt u. anschließend mit Diäthylamin zu 2.3.4.6-Tetraacetyl-1.2-glucosen enthydrobromiert. Dieses ergab bei der Oxydation mit Perbenzoesäure 2.3.4.6-Tetraacetylglucosonhydrat (II), dessen physikal. Daten jedoch nicht mit denen von MAURER übereinstimmen. II red. FEHLINGSche Lsg., entfärbt KMnO<sub>4</sub> u. ergibt nach Entacetylierung mit Phenylhydrazin *Glucosephenylosazon*. Bei der Acetylierung wird II in *Diacetylkojisäure* verwandelt, nachgewiesen durch Entacetylierung zu I. Die Struktur von II folgte ferner aus der Rk. mit KCN u. CaCl<sub>2</sub> nach BAIRD u. Mitarbeiter (J. chem. Soc. [London] 1934. 62) zu *Glucoscorbinsäure*. Die Oxydation von II mit Br<sub>2</sub> lieferte *d*-Araboascorbinsäure. Der Umwandlungsmechanismus II → I dürfte einfacher verlaufen als von ISBELL (Annu. Rev. Biochem. 12. [1943.] 205) angegeben u. nicht der biol. Synth. folgen. Best. der Acetylgruppen in II mit überschüssiger NaOH nach MAURER (l. c.) ergaben 5, die Acetylbest. aus der flüchtigen Essigsäure nach Hydrolyse nur 4 Acetylgruppen. Da die Titration von II mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nur 1 Äquivalent verbraucht, muß ein H-Atom als Proton abspaltbar sein. Die Methylierung von II mit CH<sub>3</sub>J/Ag<sub>2</sub>O führte zum *krist. Monomethyläther* u. *sirupösen Dimethyläther*; demnach sind in II 2 freie OH-Gruppen vorhanden. Die Struktur von II wurde ferner durch das UV-Spekt. gestützt u. auf Grund der vorst. Ergebnisse ein neuer einfacherer Mechanismus II → I vorgeschlagen (vgl. Original).

Versuche: 2.3.4.6-Tetraacetyl-1.2-glucosen, F. 61—62° (verd. A.), aus 62 g *Acetobromglucose* nach MAURER u. MAHN (Ber. dtsh. chem. Ges. 60. [1927.] 1316); 22 g (Ausbeute). — 2.3.4.6-Tetraacetylglucosonhydrat (II), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>, F. 151° (W.), durch 20std. Stehen von 22,5 g vorst. Verb. u. Perbenzoesäure in Ae. bei 0°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 8,4° (c = 1,3; W./A. [4: 1]); 6 g. (Daneben eine *unbekannte Verb.* vom F. 93°.) *Monomethyläther*, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, F. 120° (Chlf./Ligroin), durch dreimaliges Methylieren von 3 g II mit CH<sub>3</sub>J/Ag<sub>2</sub>O u. Ausziehen mit Chlf.; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 20° (c = 1,0; Chlf.); 0,2 g. — *Diacetylkojisäure*, F. 103° (A./Ligroin), durch Schütteln u. 3tägiges Stehen von 3 g II mit Acetanhydrid/Pyridin; 1,3 g. — *Kojisäure* (I), F. 153°, aus vorst. Verb. u. NH<sub>3</sub>. — *Glucoscorbinsäure, Monohydrat*, F. 138°, durch Zufügen von 2,5 g KCN u. 3 g CaCl<sub>2</sub> zu einer wss. Lsg. von 4 g II bei 37°, 1std. Stehen bei Raumtemp. unter Einleiten von N<sub>2</sub>, Fällen des Ca<sup>2+</sup> als Oxalat, Ansäuern mit verd. Essigsäure, Vakuumeinengen unter CO<sub>2</sub>, 20std. Digerieren mit 8 %ig. HCl bei 50° u. Aufarbeiten nach BAIRD (l. c.); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> — 22° (c = 1,1; CH<sub>3</sub>OH); ergibt nach der Oxydation mit J<sub>2</sub> u. Phenylhydrazin ein *gelbes Deriv.* vom F. 222°. — *d*-Araboascorbinsäure (?), durch 3std. Stehen von 1 g II in W. mit Br<sub>2</sub> bei 40°, Einengen unter CO<sub>2</sub> u. 24std. Digerieren mit Eisessig bei 80°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> — 20° (c = 0,6; W.); red. FEHLINGSche Lsg. u. ammoniakal. AgNO<sub>3</sub> u. ergibt nach der Oxydation mit J<sub>2</sub> mit Phenylhydrazin ein *Deriv.* von 200°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 661—65. August. Birmingham, Univ., A. D. Hills Labors.) LEHWALD. 3800

Wolfgang Huber, Galen W. Ewing und Jacob Kriger, *Die Absorptionsspektren von Vitaminen und Provitaminen D*. Es wurden genaue UV-Spektren einiger D-Vitamine u. D-Provitamine, sowie einiger ihrer Ester aufgenommen. Die Spektren der Provitamine (als Vertreter wurden Ergosterin (I) u. 7-Dehydrocholesterin (II)

untersucht) sind nur schlecht reproduzierbar u. werden bei zahlreichen Rekristallisationen jeweils nach niedrigeren Wellenlängen verschoben, was auf geringe Zers.-Erscheinungen bei den ziemlich labilen Verbb. zurückgeführt wird. Da I u. II den gleichen Chromophor im Grundgerüst tragen, sind ihre Spektren ähnlich u. für Diensysteme mit Doppelbindungen im gleichen Ring charakteristisch. Von den verwendeten Lösungsm., A., Hexan u. Chlf., waren die Kurven in A. u. Hexan jeweils ident., in Chlf. wurde der Extinktionskoeff. um 10% red., die Wellenlänge um 3  $\mu$  nach längeren Wellen verschoben (wahrscheinlich verursacht durch den geringen HCl-Geh. des Chlf.). Als Rekristallisationsm. empfehlen Vf. ein Bzl.-A.-Gemisch. Als gut reproduzierbar erwiesen sich die UV-Spektren der Ester von I u. II, von denen die 3,5-Dinitrobenzoate u. 3,5-Dinitro-4-methylbenzoate als bes. gut kristallisierende, leicht herzustellende Verbb. zur Charakterisierung empfohlen werden. Sie setzten sich aus der Summe der Spektren der entsprechenden Säuren u. der Provitamine zusammen, da beide Chromophore in den Estern durch eine O-Bindung u. eine Cyclohexylgruppe getrennt sind u. sich nicht zu beeinflussen vermögen. (Die Spektren der verwendeten freien Säuren gehorchen auf Grund von Dissoziationserscheinungen jedoch nur unvollkommen dem BEERSchen Gesetz.) Nicht-absorbierende Säurereste beeinflussten die Spektren der Provitamine nicht. Diese Ergebnisse werden mit den Ergebnissen anderer Autoren an anderen Verbindungstypen verglichen u., soweit sie in Diskrepanz zu diesen stehen, zu erklären versucht. Vorstehendes ist ebenfalls für die untersuchten Vitamine D<sub>2</sub> u. D<sub>3</sub> gültig, deren Spektren auf Grund ihrer großen Instabilität noch schlechter reproduzierbar sind. Sie sind charakterist. für Triensysteme mit konjugierten acycl. Doppelbindungen (Spektren s. Orig.).

Versuche: Zur Spektrenmessung dienten das BECKMANN-Quarz-Spektrophotometer, der als Lösungsm. verwendete A., das Hexan u. Chlf. waren dest., aber keinen bes. Reinigungsverf. unterworfen. — *Ergosterin* (I), *Monohydrat*, F. 162—163°, käufliches I; Reinigung durch Kochen mit A. + Bzl. (1 : 2), Filtrieren in der Hitze u. Stehen;  $[\alpha]_D -133^\circ$  (c = 1,6; Chlf.); Nadeln; 82% (Ausbeute). *3,5-Dinitrobenzoat*, F. 198—199°;  $[\alpha]_D -48,8^\circ$  (c = 1,6; Chlf.); aus Aceton orangefarbene Platten. *3,5-Dinitro-4-methylbenzoat*, F. 213—214°;  $[\alpha]_D -49,0^\circ$  (c = 1,6; Chlf.); aus Aceton gelbe Nadeln. *3-Nitro-4-methylbenzoat*, F. 191—193°;  $[\alpha]_D -47,2^\circ$  (c = 1,6; Chlf.); Nadeln aus Aceton. *4-Nitrobenzoat*, F. 182°;  $[\alpha]_D -49,5^\circ$  (c = 1,6; Chlf.); aus A. gelbe Plättchen. — *7-Dehydrocholesterin* (II), *Monohydrat*, F. 148—150°, aus dem 3,5-Dinitrobenzoat durch  $\frac{1}{2}$ std. Kochen mit 5% ig. methanol. KOH unter N<sub>2</sub>, Filtrieren, Verdünnen mit W., Abblasen mit Dampf u. Stehen (alles unter N<sub>2</sub>);  $[\alpha]_D -112,5^\circ$  (c = 1,6; Chlf.); aus CH<sub>3</sub>OH + Bzl. Nadeln; 90% *3,5-Dinitrobenzoat*, F. 210—212°;  $[\alpha]_D -45,7^\circ$  (c = 1,6; Chlf.); orangefarbene Nadeln aus Bzl. + Aceton. *3,5-Dinitro-4-methylbenzoat*, F. 191—192°;  $[\alpha]_D -37,5^\circ$  (c = 1,6; Chlf.); orangefarbene Nadeln aus Aceton. *3-Nitro-4-methylbenzoat*, F. 174°—176°;  $[\alpha]_D -46,8^\circ$  (c = 1,6; Chlf.); Nadeln aus Aceton. *4-Nitrobenzoat*, F. 153—154°;  $[\alpha]_D -49,8^\circ$  (c = 1,6; Chlf.); gelbe Nadeln aus Aceton. — *Vitamin D<sub>2</sub>*, F. 116—117°, aus dem 3,5-Dinitrobenzoat wie vorst. II;  $[\alpha]_D +48,2^\circ$  (c = 1,6; Chlf.); Nadelbüschel aus verd. A.; 83,3% *3,5-Dinitrobenzoat*, F. 146—148°;  $[\alpha]_D +89^\circ$  (c = 1,6; Chlf.); gelbe Prismen aus Aceton. *3,5-Dinitro-4-methylbenzoat*, F. 113 bis 114°;  $[\alpha]_D +91,0^\circ$  (c = 1,6; Aceton); aus Ae. + A. gelbe Nadeln. *3-Nitro-4-methylbenzoat*, F. 119—120°;  $[\alpha]_D +106,8^\circ$  (c = 1,6; Chlf.); gelbliche Nadeln aus Hexan. *4-Nitrobenzoat*, F. 94,5—85°;  $[\alpha]_D +105,2^\circ$  (c = 1,6; Chlf.); gelbe Prismen aus Aceton. — *Vitamin D<sub>3</sub>*, F. 84—85°, aus dem 3,5-Dinitrobenzoat durch Hydrolyse wie vorst.; nach Verdünnen mit W. Extrahieren mit Hexan, Vakuumabdampfen, Aufnehmen in Aceton u. Fällen mit W.;  $[\alpha]_D +51,9^\circ$  (c = 1,6; Chlf.); 50—80% *3,5-Dinitrobenzoat*, F. 129° (Aceton), F. 141° (Ac.);  $[\alpha]_D +100^\circ$  (c = 1,6; Chlf.); gelbe Nadeln. *3,4-Dinitro-4-methylbenzoat*, F. 128—129°;  $[\alpha]_D +106,6^\circ$  (c = 1,6; Chlf.); aus A. gelbliche Nadeln. *3-Nitro-4-methylbenzoat*, nichtkrist. gelbes Harz. *4-Nitrobenzoat*, F. 125—126°;  $[\alpha]_D +114,2^\circ$  (c = 1,6; Chlf.); gelbe Prismen aus Aceton. — Zum Vgl. wurden nächst. *Cyclohexylester* dargestellt: *3,5-Dinitro-4-methylbenzoat*, F. 120—121,5°, Nadeln aus Hexan. *3-Nitro-4-methylbenzoat*, F. 59 bis 60°, Nadeln aus Hexan. *4-Nitrobenzoat*, F. 51—52°, Nadeln aus Hexan. (J. Amer. chem. Soc. 67. 609—17. 5/4. 1945. Rensselaer, N. Y., Winthrop Chem. Co.)

LEHWALD. 3800

### Antibiotica.

R. Conden, A. H. Gordon, A. J. P. Martin und R. L. M. Synge, *Gramicidin S*: die Aufeinanderfolge der Aminosäurereste. Gramicidin S (I) wurde mit einem Ge-



misch 10n HCl-Essigsäure (1 : 1 v/v) bei 37° partialhydrolysiert u. die Rk.-Prodd. auf zwei verschied. Wegen identifiziert: 1. Auftrennung durch 2-dimensionale Papierchromatographie, Eluieren der Peptide u. Hydrolyse, entweder direkt oder nach Desaminierung u. Best. der resultierenden Aminosäure; 2. ionophoret. Auftrennung in Ornithin u. bas. Ornithinpeptide, die entweder direkt hydrolysiert oder in die Dinitrophenylderivv. übergeführt, hydrolysiert u. dann die freien u. DNP-Aminosäuren best. wurden. Auf Grund ihrer Ergebnisse nehmen Vf. die Folge  $\alpha$ -L-valyl-L-ornithyl-L-leucyl-D-phenylalanyl-L-propyl-an. Kristallograph. Unters. deuten auf ein einfaches Pentapeptid oder ein Dekapeptidmolekül hin. (Biochem. J. 40. XLIII—XLIV. 1946. Leeds, Wool Ind. Res. Assoc.) NEHRING. 3900

F. Sanger, *Die freie Aminogruppe von Gramicidin S*. Unters. mittels Fluordinitrobenzol ergaben, daß die freie Aminogruppe des *Gramicidin S* (I) die  $\delta$ -Aminogruppe des Ornithinrestes ist u. daß weitere freie Aminogruppen nicht auftreten. I ist daher ein Cyclopeptid. (Biochem. J. 40. 261—62. 1946. Cambridge, Biochem. Labor.) NEHRING. 3900

### Andere Naturstoffe.

Yasuhiko Asahina und Toyosaku Sasaki, *Untersuchungen über Flechtenstoffe*. 100. Mitt. *Über Rangiformsäure*. 1. Mitt. (99. vgl. Bull. chem. Soc. Japan 17. [1942.] 221.) Bei der von HESSE (J. prakt. Chem. 76. [1907.] 29) aus *Cladonia sylvatica* isolierten Sylvatsäure dürfte es sich um eine hydratisierte Rangiformsäure (I) handeln, da Vf. aus *Cl. mitis* neben 1% *Usninsäure* die gleiche Säure erhalten. Sie zeigt keine  $\text{FeCl}_3$ -Rk., enthält eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe u. liefert bei der Verseifung *Norrangiformsäure* (II). Der Geh. an I schwankt bei den verschied. Exemplaren erheblich. Die anfängliche Vermutung, daß II eine *Heptadecan-1.2.3-tricarbonensäure* ist, erwies sich durch Synth. nach der Tricarbalysäuremeth. u. Vgl. als irrig. Analog wurde *Hexadecan-1.2.3-tricarbonensäure* dargestellt.

Versuche: *Usninsäure*, F. 200°, durch Extrahieren von 300 g Flechten-Thalli von *Cl. mitis* Sanst. mit Ae. u. Einengen; gelbe Nadeln aus Chlf./A.;  $[\alpha]_D^{25} + 506^\circ$  (Chlf.); 1%. — *Rangiformsäure* (I),  $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_6$ , F. 106°, durch Extraktion der vorst. äther. Mutterlauge mit 2%ig.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Ansäuern u. Ausäthern;  $[\alpha]_D^{25} + 16,2^\circ$  (A.); 0,7 g. *Dimethylester*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{O}_6$ , F. 46,5°; aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Nadeln;  $[\alpha]_D^{25} + 9,4^\circ$  (A.). — *Norrangiformsäure* (II),  $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_6$ , F. 118° (bei 100° Sintern), durch Erwärmen von I in NaOH; Kristalle aus Eisessig;  $[\alpha]_D^{25} + 12,9^\circ$  (A.). *Dianilidanhydrid*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ , F. 121° (unscharf), durch 3std. Erhitzen des Dimethylesters u. Anilin im Einschlußrohr bei 200° u. Extrahieren mit Ae.; aus Ae. Nadeln. — *Hexadecan-1.2.3-tetracarbonensäuretetraäthylester*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{O}_8$ , Kp.<sub>0,03</sub> 209—210°, durch 12std. Kochen von 7,1 g Na-Äthantricarbonensäuretriäthylester (III) u.  $\alpha$ -Brompentadecansäure in absol. A., Einengen des Filtrats, Aufnehmen in W., Ausäthern u. Dest.; 6,7 g. — *Hexadecan-1.2.3-tricarbonensäure*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_6$ , F. 135,5—136,5°, durch Kochen von vorst. Verb. in HJ (D. 1,7) bis zur Beendigung der  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ -Dest.; aus Eisessig Prismen. *Trimethylester*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_6$ , F. 37° ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). — *Heptadecan-1.2.3-tetracarbonensäuretetraäthylester*,  $\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{O}_8$ , Kp.<sub>0,04</sub> 215—217°, aus 12,8 g III, 1,2 g Na u. 19 g  $\alpha$ -Brompalmitinsäureäthylester wie vorst.; 10 g. — *Heptadecan-1.2.3-tricarbonensäure*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_6$ , F. 142,5° (Eisessig), aus vorst. Verb. u. HJ wie oben. *Trimethylester*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{O}_6$ , F. 45° ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). (Bull. chem. Soc. Japan 17. 495—98. Dez. 1942. Tokio, Kaiserl. Univ., Pharm. Inst. [Orig.: dtseh.]) LEHWALD. 3950

B. S. Gidvani, *Die Konstitution des Schellacks. Gesteigerte Ausbeute an Aleuritinsäure*. Die bisher gültige Auffassung sieht im Schellack ein Kondensationsprod. äquimolarer Mengen *Aleuritinsäure* (I), *Schellolsäure* (II) u. anderer unbekannter Oxyssäuren. Theoret. sind bei der Hydrolyse je etwa 30% von den beiden ersten genannten Säuren zu erwarten. Durch ein spezif. Hydrolyseverf. (alkal. Verseifung, Aufarbeitung der Na- u. Zn-Seifen u. deren Überführung in die Methylester) gelingt dem Vf. die Isolierung von 42% I u. nur 2,5% II. Er folgert daraus, daß I zu ca. 50% im Schellack vertreten sei u. daß II ein Sekundärprod., möglicherweise aus I, sein müsse. Tatsächlich kann bei veränderter Aufarbeitung (über Pb- u. Ba-Seifen) ein Verhältnis von 30% I zu 8% II erreicht werden, wie es auch bei der üblichen Analyse erzielt wird. Vf. sieht die geltenden Vorstellungen über den Aufbau des Schellacks als reformbedürftig an. (J. chem. Soc. [London] 1944. 306. Juni. Edinburgh, Lac Res. Labor.) DANNENBAUM. 3950

D. Barković und V. Vukčević-Kovačević, *Beitrag zur Kenntnis der Damarharzalkohole*. Nach neueren Unters. besteht Damarharz nicht nur aus sauren u.

indifferenten Stoffen, sondern es enthält auch Harzalkohole (I), aus deren Oxydationsprodd. ein Dioxim  $C_{30}H_{48}O_2N_2$  isoliert wurde. Bei der Oxydation der I mit  $CrO_3$  in 96%ig. Essigsäure (II) wurden zwei Lactone  $L_1$  u.  $L_2$  durch Fällung als K-Salze isoliert, die mit Hilfe von Aceton (III) getrennt werden können. Da die Dammarharzalkohole keine Lactonbindungen enthalten, entstehen  $L_1$  u.  $L_2$  bei deren Oxydation.

Versuche: Oxydation von I: 100 g I in 1 Liter II gelöst, bei 40–50° mit 50 g  $CrO_3$  in wenig W. u. 500 cm<sup>3</sup> II oxydiert. Nach Zugabe von 150 cm<sup>3</sup> konz.  $H_2SO_4$  in 10 Liter W. gegossen. Nd. in II gelöst u. in  $H_2SO_4$ -haltigem W. umgefällt. 50 g des gereinigten Prod. in 30 cm<sup>3</sup> A. gelöst u. nach Zugabe von 5 cm<sup>3</sup> 30%ig. KOH (IV) auf 10 Liter mit W. verdünnt. Nach Zusatz von mehr IV scheiden sich die K-Salze von  $L_1$  u.  $L_2$  ab. Der Nd. wurde nach Wiederauflösen in 5 Liter W. mit IV wieder ausgefällt, mit wenig W. gewaschen u. an der Luft getrocknet. Bei der Behandlung des Prod. mit III u. etwa IV geht das K-Salz des  $L_1$  in Lösung. Der Nd. wird nach Waschen mit III an der Luft getrocknet. Aus dem Filtrat scheidet sich nach Zusatz einiger Tropfen 15%ig. IV ein neutrales Prod. als Öl ab. Die abdekantierte Fl. wird in schwach alkal. W. gegossen, mit HCl angesäuert u. IV bis zur alkal. Rk. zugesetzt, wobei ein Teil des Nd. in Lösung geht. Der restliche Nd. wird filtriert, mit schwach alkal. W. gewaschen u. mit III ausgelaugt. Das Filtrat wird mit dem W. vereint u.  $L_1$  mit HCl ausgefällt.  $C_{25}H_{40}O_3$ , F. 216°. Ausbeute 5% der Menge von I, leicht lösl. in Bzl., Chlf., II, weniger leicht in III, Essigester u. A., am wenigsten in Äther. Die Chlf.-Lsg. gibt mit Tetranitromethan (V) eine Gelbfärbung.  $L_1$  in Essigsäureanhydrid (VI) gibt beim Überschieben von konz.  $H_2SO_4$  einen orangefarbenen Ring. Br-Deriv.: 1 g  $L_1$  in 50 cm<sup>3</sup> Chlf. wird bei –5° mit einer  $Br_2$ -Lsg. in Chlf. versetzt.  $C_{25}H_{39}O_3Br$ , F. 219–221°. Leicht lösl. in Chlf., wenig in A. u. III, schwer in Ae. u. Petroläther. 0,5 g des Br-Deriv. ½ Std. unter Rückfluß in 50 cm<sup>3</sup> 25%ig. methylalkoh. IV gekocht, in W. gegossen, mit HCl zersetzt u. filtriert, krist. aus A., F. 228–230°. — Oxim von  $L_1$ : 0,5 g  $L_1$  in 50 cm<sup>3</sup> A. mit einer Lsg. von 1 g Hydroxylamin u. 1,5 g geschmolzenem Na-Acetat in wenig W. 3½ bis 4 Std. gekocht, zuerst mit, dann ohne Rückflußkühler. Das auskrist. Prod. in einem Gemisch aus Chlf. u. Methyl- oder Äthylalkohol gelöst, mit Kohle entfärbt, gibt farblose Prismen  $C_{25}H_{41}O_3N$ , F. 278–281° (Zers.), wenig lösl. in II u. Chlf., sehr wenig in Bzl., leicht in Methanol, A., Ae. u. III. —  $L_2$ :  $C_{24}H_{40}O_4$ . Das rohe K-Salz wird in A. gelöst, in W. gegossen u. mit HCl gefällt.  $L_2$  krist. aus III in farblosen Platten, aus A. in Nadeln, F. 184°, Ausbeute 17% der Menge von I. Leicht lösl. in A., III, schwer in Ae., II u. VI. Mit V keine Gelbfärbung. Eine Lsg. in VI gibt, auf konz.  $H_2SO_4$  geschichtet, einen rotbraunen Ring. Dioxim,  $C_{24}H_{42}O_4N_2$ , farblose Nadeln, F. 263°. (Archiv Kemiju [Arch. Chim.] 18. 66–75. 1946.)

ZELLENTIN. 3950

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

J. Duclaux, *Osmotischer Druck der Makromoleküle*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1946. I. 2401.) Die EINSTEINSche Theorie über das Gesetz von VAN 'T HOFF, der zufolge der osmot. Druck von Wahrscheinlichkeitserwägungen abhängt, wird auf die Makromoll. ausgedehnt. Die Anomalie des osmot. Druckes der Makromoll., die der Konz. schon nicht mehr proportional ist, wenn diese sehr gering ist, scheint sich durch Behinderung der freien Rotation der Moll., wenn sie eine sehr flache oder längliche Form aufweisen, erklären zu lassen. Diese Anschauung führt zu Ergebnissen, die mit der Erfahrung übereinstimmen. Die Vorgänge werden jedoch durch Wechselwrg. der gelösten Moll. gestört, — eine vom Lösungsm. abhängige Wrg. — u. die Lsgg. desselben Makromol. in verschied. Lösungsmm. sind nicht vergleichbar. Man müßte das Verb. jedes Makromol. in seinem besten Lösungsm. kennen; jedoch ist dieses beste Lösungsm. noch unbekannt. Sehr umfangreiche Verss. werden erforderlich sein, bevor die Vorgänge eine mathem. Deutung erhalten können. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 42. 1–5. 39–40. 1945.) WESLY. 4000

D. W. Young und E. H. McArdle, *Viscositätsbestimmungen an Lösungen von Polymeren*. Die bekannte GARDNER-HOLT-Serie von Viscosimeterröhrchen — bestehend aus Glasröhrchen von 10,65 mm  $\phi$  u. 114 mm Länge — gefüllt mit Eichfl. verschied. Viscosität, die durch die Steiggeschwindigkeit einer Luftblase gemessen wird — wird durch eine weitere Röhrchenserie ergänzt. Die neuen Röhrchen besitzen genau den doppelten Durchmesser (21,30 mm) bei gleicher Länge (Pyrexglas) u. einen angeschmolzenen Fuß, der eine senkrechte Stellung ohne Halterung garan-

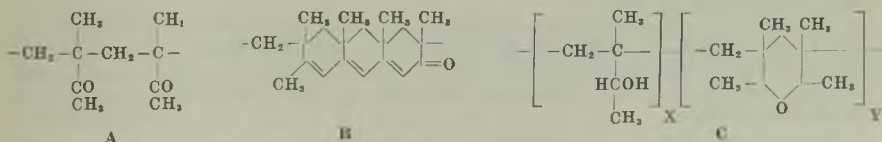


tiert. Die Füllung besteht in Lsgg. von *Polybuten* (Mol.-Gew. = 12000) verschied. Konz. in einem Leichtpetrol-Schmieröl vom Viscositätsindex 105. Der Vorteil der neuen Anordnung besteht darin, daß die Laufzeit der Luftblase auf  $\frac{1}{5}$  verkürzt u. das Einfüllen von hochviscosen Lsgg. erheblich erleichtert wird, ohne daß Lösungsmm.-Verluste auftreten. Die obere Meßgrenze von ca. 900 Stokes wird in der neuen Anordnung bis auf 1000 Stokes erweitert. Die Eichfl. sind prakt. unempfindlich gegen kleine Temp.-Differenzen u. verhalten sich wie echte NEWTONsche Fl. (gleichmäßig runde Blasen ohne „Schwänze“). Ein Test mit einer Lsg. von *Polybuten* (Mol.-Gew. = 80000) in n. Kautschuklöser ergab Meßwerte, die genau auf der aufgestellten Eichkurve lagen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 639—40. 15/8. 1942. New Jersey, Standard Oil Co.; Elizabeth, N. J., Standard Oil Development.) DANNENBAUM. 4000

R. H. Ewart, *Die Bedeutung von Viscositätsmessungen an verdünnten Lösungen von Hochpolymeren*. Vf. gibt eine allg. Übersicht über die Bedeutung von Viscositätsmessungen zur Unters. der Struktur u. des Verh. von Hochpolymeren. Die Meth. der Mol.-Gew.-Best. mittels Viscositätsmessungen wird mit anderen Methoden verglichen. Die Abhängigkeit der Viscositätszahl von der Teilchengestalt bzw. der Viscosität von der Quellung wird theoret. erörtert. — 88 Literaturangaben. (Advances Colloid Sci. 2. 197—251. 1946. Passaic, N. J., US Rubber Co., Gen. Laborr.) SCHÄFF. 4000

C. W. Bunn und T. C. Alcock, *Die Textur von Polythen*. Auf den Röntgenogrammen von *Polythen* bei Zimmertemperatur tritt neben einer Anzahl relativ scharfer Interferenzen, welche auf eine krist. Anordnung in dem größeren Teil des Materials hinweisen, eine diffuse Bande auf, die auf amorphes Material hinweist. Auch Aufnahmen bis zum F. ( $\sim 120^\circ$ ) wurde festgestellt, daß Änderungen in den Anteilen von krist. u. amorphem Material oberhalb  $80^\circ$  auftreten. Die a-Kante der rhomb. Elementarzelle des kristallinen Anteils nimmt von 7,42 Å bei  $18^\circ$  auf 7,65 Å bei  $100^\circ$  zu. Die Länge der b-Achse bleibt nahezu konstant bei 4,93—4,95 Å. Mkr. Unters. ergaben für das Polythen eine sphärolith. Struktur; die Orientierung der Kristalle in den Sphärolithen konnte aus den Eigg. von gezogenen Fasern festgelegt werden. Beim Erhitzen ändert sich die Temp., bei der die Verb. isotrop wird, bei den verschiedenen Proben; die höchste beobachtete Temp. war  $126^\circ$ . Der Mechanismus des Kaltziehens wird diskutiert. (Trans. Faraday Soc. 41. 317—25. Juni 1945. Northwich, I. C. J. Res. Dep., Alkali Div.) GOTTFRIED. 4010

C. S. Marvel, E. H. Riddle und J. O. Corner, *Struktur von Vinylpolymeren*. 12. Mitt. *Das Polymere von Methylisopropenylketon*. (11. vgl. C. 1942. II. 1342.) Methylisopropenylketon (I) (Kp.<sub>40</sub> 45—46°; dargestellt aus HCHO + Methyläthylketon u. dehydriert mit Oxalsäure) polymerisiert leicht unter Aktivierung von UV-Licht oder etwas langsamer bei Katalyse von 1% Benzoylperoxyd in Aceton bei  $25^\circ$  u. ist durch Gießen in W. als weiße M. mit Mol.-Gew. von 11200 bzw. 3600 erhältlich. Bei  $60^\circ$ -Polymerisation in Aceton beträgt das Mol.-Gew. 6000, ohne Lösungsm. 12000. Bei Erhitzen des im UV dargestellten Polymeren auf 270—300° wird W. abgespalten (Verlust von 63% der O-Atome). Es bildet sich wenig I u. das Dimere 2,6-Dimethylocten-(1)-dion-(3,7), Kp.<sub>3</sub> 55—60°, braun, Rückstand ist in



Aceton lösl. (also geradkettig geblieben). 5std. Pyrolyse bei  $360^\circ$  führt zum gleichen Ergebnis. Der Wasserverlust wird auf innere Aldolkondensation zurückgeführt, wobei angenommen wird, daß sich 6gliedrige Polymerisationsketten (A) bilden, da hierbei der mögliche O-Verlust etwa 68,8% beträgt (vgl. FLORY, C. 1939. II. 2037). Demzufolge kann für die Polymerisationskette von I Struktur B angenommen werden. Weitere Bestätigung für B erfolgt bei der 17std. RANEV-Red. in Dioxan bei  $175^\circ/2000$  lbs./sq. in., bei der unter O-Verlust 86,47%ig. Ringschluß zu C (F. 195 bis  $205^\circ$ ), nachgewiesen durch Acetylierung (F. 190—200°) u. Chloracetylierung (F. 195—205°) u. Best. der Acetylgruppen, eintritt. (J. Amer. chem. Soc. 64. 92 bis 94. Jan. 1942. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) LEHWALD. 4010

C. S. Marvel und Robert L. Frank, *Copolymerisation von Acrylsäurealkylestern und Maleinsäurealkylestern. Einige kinetische Untersuchungen über Copolymerisation.* 13. Mitt. *Über Vinylpolymere.* (12. vgl. vorst. Ref.) *l*-Maleinsäuremonomethyl-ester (I) u. Acrylsäureäthylester (II) wurden in 6–16%ig. Lsg. von wasserfreiem Dioxan in Ggw. von 5% Benzoylperoxyd (III) bei 55° polymerisiert u. aus der Änderung der opt. Rotation die Reaktionsordnung bestimmt. Der Eintritt von I erwies sich als eine Rk. 0. Ordnung u. ist daher von der Konz. unabhängig. Da aber die Polymerisation einer Lsg. von I u. II im Verhältnis 2 : 1 ein abweichendes Verh. zeigte, wurde I allein u. in Ggw. von III polymerisiert u. festgestellt, daß I mit III nach einer Rk. 1. Ordnung zu einem nichtpolymeren Rk.-Prod. reagiert, die Polymerisationsgeschwindigkeit also proportional der III-Konz. ist u. nicht proportional der  $\sqrt{}$  der III Konz. (vgl. PRICE u. KELL, C. 1942. I. 1486). Die isolierten Polymerisationsprodd. zeigten eine spez. Drehung von  $-29,2^\circ$  u.  $-39,2^\circ$  (bei 1 : 1-Polymerisation von I u. II  $-43,2^\circ$ ). Demnach sind in den Polymerisaten pro Mol II weniger als 1 Mol I vorhanden. — Veress. mit *l*-Acrylsäuremethyl-ester (IV) u. Maleinsäurediäthylester ergaben keinen Aufschluß über die Reaktionsordnung bei der Polymerisation. IV allein polymerisierte nach der 1. Ordnung. — I, F. 86–87° (PAE.), nach WASSERMANN (Liebigs Ann. Chem. 438. [1931.] 211);  $[\alpha]_D^{25} = -74,3^\circ$  (0,1053 g in 5 cm<sup>3</sup> A.); 38,6% (Ausbeute). —  $\beta$ -Chlorpropionsäure-*l*-menthylester, C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>Cl, Kp.<sub>4</sub> 105–107°, aus *l*-Menthol in Bzl. +  $\beta$ -Propionylchlorid in 48 Std. u. Vakuumdest.; D<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,011; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4642;  $[\alpha]_D^{25} = +25,8^\circ$ ; 77%. — IV, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>5</sub> 78–80°, aus vorst. Verb. + Chinolin in 3 Std. bei 170–180°, Zufügen von Bzl. u. Dest. der ausgewaschenen Benzol. Lsg.; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,927; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4628;  $[\alpha]_D^{25} = -80,2^\circ$  (1,002 g in 10 cm<sup>3</sup> Dioxan); 39,5%. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1675–78. Juli 1942.)

LEHWALD. 4010

A. Dobry, *Untersuchungen über die Koazervation.* 4. Mitt. *Untersuchung eines binären Systems.* (3. vgl. J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 42. [1945.] 41; 5. vgl. C. 1946. I. 900.) Das aus Polyvinylacetal u. Bzl. gebildete bin. Koazervat wird untersucht. Dieses Syst. läßt eine krit. Temp. zu, die um so höher ist, je größer das Mol.-Gew. ist u. gestattet es, dieses zu messen. Die Konz. von 2 Phasen gehorcht, ähnlich wie die DD. einer Fl. u. ihres Dampfes, dem Gesetz des geradlinigen Durchmessers von MATHIAS: für einen reinen Stoff ist sie eine Funktion der Temp. allein. Das Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen wird von der CLAPEYRONSCHE Formel bestimmt, mit deren Hilfe die mol. Lsg.-Wärme u. die PICTET-TROUTONSCHE Konstante berechnet werden kann. Das im Koazervat gelöste Acetal verhält sich wie ein sehr stark assoziierter Stoff. Die bei niedrigen Temp. außergewöhnlich große Viscosität des Koazervates vermindert sich sehr rasch mit steigender Temperatur. Das Koazervat weist auch bei niedrigen Temp. keine Steifheit auf. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 42. 92–97. 1945. Paris, Inst. de Biol. physico-chim.)

WESLY. 4010

L. K. J. Tong und W. O. Kenyon, *Polymerisationswärmen.* 2. Mitt. *Einige Ester der  $\alpha$ -Methylacrylsäure.* (1. vgl. C. 1947. 176; vgl. auch C. 1948. II. 705.) Die Polymerisationswärmen verschied. Ester der  $\alpha$ -Methylacrylsäure wurden verglichen u. folgende  $-\Delta H$ -Werte bestimmt: Methyl- 13,0 (kcal/Mol); n-Butyl- 13,5; Cyclohexyl- 12,2; Benzyl- 13,4; Phenylester 12,3. Der Polymerisationsgrad der Alkylester einerseits u. der Ester mit cycl. Struktur andererseits sind gleich, wobei letzterer der größere ist.

Versuche: *Methacrylsäurephenylester*, F. 17,6°, aus Methacrylylchlorid u. Phenol; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5161. — *Methacrylsäurebenzylester*, aus Methacrylsäuremethyl-ester, Benzylalkohol u. Na-Methylat; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5148. — *Cyclohexylester*, entsprechend vorst. Verb., n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4585. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1355–57. 19/7. 1946. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labor.)

ROCH. 4010

W. V. Smith, *Regulatortheorie bei der Emulsionspolymerisation.* 1. Mitt. *Kettenüberführung niedermolekularer Mercaptane in der Emulsions- und Ölphase.* Nach Privatmitt. von R. H. EWART erfolgt die Styrolpolymerisation in Ggw. von Mercaptan zu kürzeren Ketten. Das Mol.-Gew. von Polystyrol u. -butadien ist von der Rk.-Geschwindigkeit des Mercaptans mit den aktivierten Monomeren abhängig u. pro Mol. Mercaptan wird ein Polymol. gebildet. Demzufolge laufen der Polymerisationsprozeß ( $M_n^0 + M \xrightarrow{k_2} M_{n+1}^0$ ) u. Regulatorprozeß ( $M_n^0 + R \xrightarrow{k_3} M_n + R'$ ) gleichzeitig ab, das mittlere Mol.-Gew. wird daher durch das Verhältnis von Monomerem/Regulator gegeben. Für die Ölphasenpolymerisation hat MAYO (C. 1945. II. 465) die Überführungskonstante  $C = k_3/k_2 = d \ln R / d \ln m$  eingeführt. Wie Polymerisationsverss. mit Styrol in Ggw. von tert.-Butylmercaptan u. n-Amylmercaptan (I) u. von



Methacrylsäuremethylester in Ggw. von I zeigen, ist für niedermol. Mercaptane obige Beziehung auch bei der Emulsionspolymerisation anwendbar. Die graph. Auswertung der in der Emulsionsphase bei 40° u. in der Ölphase bei 62,5—100° erhaltenen Ergebnisse, aufgetragen als % nichtumgesetztes Mercaptan gegen 2-log (nicht umgesetztes Monomeres), ergibt eine Anzahl charakterist. Geraden, aus denen ersichtlich ist, daß Temp. u. Polymerisationsphasen prakt. ohne Einfl. sind u. somit die relativen Geschwindigkeitsverhältnisse von Polymerisations- u. Regulatorrk. bei beiden Polymerisationsarten gleich sind. Darüber hinaus werden die wahren Viscositäten gemessen u. logarithm. gegen die Polymerenausteute graph. aufgetragen, wobei Unterschiede in den Steigerungen die Unterschiede in C wiedergeben. Die Viscositäten werden mit dem mittleren Mol.-Gew. u. damit auch mit der Theorie der Regulatorwrkg. mathemat. in Beziehung gesetzt (vgl. Orig.)

Viscositäten gemessen u. logarithm. gegen die Polymerenausteute graph. aufgetragen, wobei Unterschiede in den Steigungen die Unterschiede in C wiedergeben. Die Viscositäten werden mit dem mittleren Mol.-Gew. u. damit auch mit der Theorie der Regulatorwrkg. mathemat. in Beziehung gesetzt (vgl. Orig.).

Versuche: Bei der Emulsionspolymerisation werden 3,95 g Stearinsäure, 0,2 cm<sup>3</sup> Mercaptan mit Monomerem auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt, mit einer Lsg. aus 0,175 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in 100 cm<sup>3</sup> 12,1% ig. wss. KOH vermischt u. bei der entsprechenden Temp. aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit wird eine Probe entnommen, ein Teil mit 6 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5% Hydrochinon enthaltend) koaguliert u. gewogen, ein anderer Teil in A. aufgenommen, mit 0,1 n FeSO<sub>4</sub> u. n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ersetzt, nach Stehen dann mit konz. NH<sub>4</sub>OH versetzt u. die Lsg. amperometr. mit 0,005 n AgNO<sub>3</sub> titriert, wobei eine rotierende Pt-Elektrode in Verb. mit einer Halbzelle aus Hg, KJ, HgJ<sub>2</sub> in gesätt. KCl verwendet wurde. Bei der Ölphasenpolymerisation wurde das Monomere nur in Ggw. des Mercaptans polymerisiert. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2059—64. 17/10. 1946. Passaic, N. J., U. S. Rubber Co.)

LEHWALD. 4010

W. V. Smith, *Regulatortheorie bei der Emulsionspolymerisation*. 2. Mitt. Die Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit für hochmolekulare Mercaptane durch die Diffusion. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Abhängigkeit der Polymerisation von Styrol u. Butadien in der Öl- u. Emulsionsphase von der Länge der aliph. Kette des als Regulator zugesetzten Mercaptans wird unter den l. c. beschriebenen Bedingungen, jedoch in wss./benzol. Phase an Stelle von KOH, bei 40° bzw. 50° untersucht. Als Regulatoren wurden *n*-Amyl- bis *n*-Nonylmercaptan, *n*-Decyl- (Kp.<sub>21,5</sub> 126,5—126,6°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4569), *n*-Undecyl- (Kp.<sub>20</sub> 139,5—140°, aus *n*-Undecanol → *n*-Undecylbromid → Undecylthioharnstoff u. Hydrolyse; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4588), *n*-Dodecyl- (Kp.<sub>20,5</sub> 153,7 bis 153,9°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4589), *n*-Tridecyl- (Kp.<sub>22</sub> 169,5—171,7°; analog vorverst. Verb.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4595) u. *n*-Tetradecylmercaptan (Kp.<sub>20</sub> 179,8—180,9°, F. 7°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4607) verwendet. Die Ergebnisse, in der l. c. beschriebenen Form graph. dargestellt, lassen erkennen, daß bis zum Decylmercaptan bei allen die Überführungskonstante C (vgl. l. c.) gleich groß ist, bei den höheren aber mit steigender C-Atomzahl stark abnimmt. Eine graph. Auswertung der Polymerenausteute in Abhängigkeit von der Rk.-Zeit bei den verschied. Mercaptanen zeigt die gleiche Polymerisationsrate für Octyl- u. höhere Mercaptane u. eine Abnahme derselben bei den niederen Mercaptanen in der Emulsionsphase. Je höher die Anfangskonz. des Mercaptans ist, um so langsamer verläuft die Polymerisation. Die Abhängigkeit von C mit der Mercaptankettenlänge vom Decylmercaptan ab bei der Emulsionspolymerisation wird damit erklärt, daß bei den niederen Mercaptanen die Diffusionsgeschwindigkeit der Mercaptanmoll. durch die wss. Phase zu den Polymerisationszentren [gewöhnlich Monomertropfen] größer ist als die Rk.-Geschwindigkeit der Regulatoren, bei den höheren Mercaptanen aber die Diffusion der die Rk. beeinflussende Faktor ist. Dies wird durch Polymerisationsverss. bei verschied. p<sub>H</sub> bestätigt: Während die Polymerisation in Ggw. von Amylmercaptan durch Änderung des p<sub>H</sub> nicht beeinflußt wird, wird C bei Dodecylmercaptan ab p<sub>H</sub> 11, bei dem eine schnellere Diffusion möglich ist, größer. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2064—69. 17/10. 1946.)

LEHWALD. 4010

W. V. Smith, *Regulatortheorie bei der Emulsionspolymerisation*. 3. Mitt. Regulatorreaktion in copolymerisierenden Systemen. (2. vgl. vorst. Ref.) Die von MAYO (C. 1945. II. 465) aufgestellten theoret. Berechnungen der Regulator(R)-Wrkg. für die Polymerisation einer monomeren Art werden auf die Emulsionspolymerisation von 2 verschied. Monomeren (A u. B) übertragen. Hierbei finden 6 Rkk. statt: A + A → A' (k<sub>1</sub>); A + B → B' (k<sub>2</sub>); B + B → B' (k<sub>3</sub>); B + A → A' (k<sub>4</sub>); A + R → P + R' (k<sub>5</sub>); u. B + R = P + R' (k<sub>6</sub>); (P = inakt. Poly-

meres). Gemäß der Definition von C werden die Beziehungen  $k_1/k_2 = \sigma$ ,  $k_3/k_4 = \mu$ ;  $k_5/k_1 = C_A$  u.  $k_6/k_3 = C_B$  aufgestellt. Diese, wie bei MAYO (l. c.) behandelt, liefern für die Copolymerisation für die Kettenüberführung die Gleichung  $C = (\sigma \cdot A \cdot C_A + \mu \cdot B \cdot C_B) / (\sigma \cdot A^2 + 2AB + \mu B^2)$ . Die Beziehung wurde an der Polymerisation von Styrol u. Methacrylsäuremethylester in Ggw. von n-Amylmercaptan überprüft (vgl. Orig.); experimentelle u. berechnete Werte stimmen befriedigend überein. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2069—71. 17/10. 1946.)

LEHWALD. 4010

H. Schmid, G. Muhr und H. Marek, *Einfluß des Magnetfeldes auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit*. (Vorl. Mitt.) Untersucht wird der Umsatz von Styrol zu Polystyrol bei 80° a) unter Einw. eines Magnetfeldes von 16000 Oe u. b) ohne Magnetfeld (MF). Nach 8std. Einw. des MF wurden 0,56% umgesetzt, ohne MF in der gleichen Zeit 4,9%. Das MF zeigte keine Nachwirkung der gefundenen Bremsung der Reaktionsgeschwindigkeit, da sich der Effekt nur so lange äußerte, wie das MF eingeschaltet war. Die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch das MF wird durch eine Orientierung der Moll. u. die damit verbundene Beeinträchtigung der freien Beweglichkeit der Moll. zu erklären versucht. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 51. 37—38. Jan./Febr. 1945. Wien, TH, Physikal.-Chem. Inst.)

FAHLENBRACH. 4010

C. S. Marvel und C. G. Overberger, *Polymerisation des p-Vinylbenzoesäure-d-sek.-butylesters*. Die Rotationsänderung bei der Polymerisation des p-Vinylbenzoesäure-d-sek.-butylesters ist zu gering, um dabei kinet. Untersuchungen vorzunehmen. Die Verseifung des gebildeten Polyesters führt zu inaktiver Polysäure; eine asymmetr. Synth. findet also nicht statt.

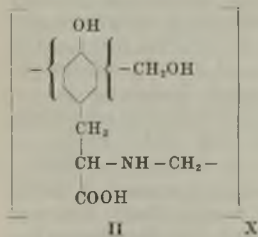
Versuche: p-Vinylbenzoesäure-d-sek.-butylester, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Kp<sub>1-2</sub> 110°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5287, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +24° (Bzl.), aus p-Vinylbenzoesäure (vgl. J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 2250.) u. d-sek.-Butanol mit HCl-Gas bei Zimmertemp., Dest. mit Bzl. in Ggw. von etwas Pikrinsäure (I) u. p-tert.-Butylbenzocatechin (Wasserabscheidung), Eindampfen u. Ausäthern in Ggw. von etwas I (Vermeidung der Polymerisation); 15% (Ausbeute). — Poly-p-vinylbenzoesäure-d-sek.-butylester (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>)<sub>x</sub>, Erweichungspunkt 155—190°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +22,9° (c = 1,355 in Bzl.), aus vorst. Verb. durch 3std. Erhitzen mit etwas Benzoylperoxyd auf 40°, durch Eintropfen der benzol. Lsg. in Methanol feines Pulver. — Poly-p-vinylbenzoesäure, (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>x</sub>, Erweichungspunkt 350°, durch Kochen der vorst. Verb. mit wss.-alkoh. KOH über Nacht u. Ansäuern mit verd. HCl. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2106—07. 17/10. 1946.)

F. J. MEYER. 4010

J. Calvet, R. Dalbert und J. Chédin, *Über den Vorgang der Gelatinierung. Calorimetrische Untersuchung der Absorption von Aceton durch Bakelit*. Messungen der bei der Absorption von Aceton (I) durch verschied. Bakelite (II) auftretenden Wärmetönung zeigen: Die Phenolgruppe der II spielt bei ihrer Gelatinierung durch I eine wichtige Rolle; sie allein erklärt die Wärmeentw., die auftritt, wenn I von nicht polymerisierten II absorbiert zu werden beginnt. Die von polymerisierten II entwickelte Wärmemenge ist größer als die, die der Ggw. der Phenol-OH-Gruppe entspricht u. etwa der Wärmemenge gleich, die sich aus der Summe der OH-Gruppe u. der CH<sub>2</sub>-Gruppe ergibt. (Mém. Serv. chim. État 32. 220—39. 1945.)

WESLY. 4010

Alfred E. Brown, *Ein polymeres Reaktionsprodukt aus Tyrosin und Formaldehyd*. l-Tyrosin (I) kondensiert sich in alkal. Lsg. mit 2 Mole CH<sub>2</sub>O zu einem Polymeren (II) nebenstehender Struktur: Kinet. Messungen zeigten, daß das 1. CH<sub>2</sub>O-Mol. wesentlich rascher als das 2. eingebaut wird. Die opt. Rotation steigt dabei rasch bis zu einem Maximum u. sinkt dann langsam unter den Anfangswert. II ist amorph u. nach Elektrophorese- u. Fraktionierungsvers. nicht homogen, nicht dialysierbar, in Alkali gelb u. in Säure farblos löslich. Heiße Säure verharzte II, ohne eine CH<sub>2</sub>O-Abspaltung zu bewirken. Auf den sek. Charakter des N in II wird aus dem Ausbleiben von Ninhydrin- u. VAN SLYKE-Test sowie aus der p<sub>H</sub>-Erniedrigung bei CH<sub>2</sub>O-Zusatz zur alkal. Lsg. geschlossen. Acetylderiv. u. Pikrate oder anorgan. Salze von II konnten nicht in einheitlicher Form gewonnen werden.

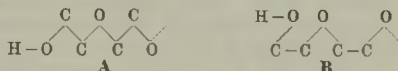


Versuche: Tyrosin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt (II), (C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N)<sub>x</sub>, aus 0,44 Mol I u. je 0,88 Mol NaOH u. CH<sub>2</sub>O in W. (10 Tage bei 26° stehenlassen, dann mit HCl auf p<sub>H</sub> 6,6 bringen); Reinigung durch zweimaliges Umfällen aus NaOH



mit HCl ( $\rightarrow$  p<sub>H</sub> 5,5), Dialyse u. Waschen mit Aceton u. Ae.; gelbes Pulver,  $[\alpha]_D^{25} + 18,1^\circ$  ( $c = 0,9$ ; 3 n NaOH), in W. bei 26° u. p<sub>H</sub> 6,48 zu 0,01% lösl., MILLON-Test positiv; 55,5 g (Ausbeute, lufttrocken mit einem Wassergeh. von ca. 14%) durch Erhitzen der trüben Mutterlaugen auf 80° 10 g Nachfraktion; II ließ sich durch fraktioniertes Ansäuern der alkal. Lsg. (p<sub>H</sub> 6,4  $\rightarrow$  3,5) in verschied. Fraktionen zerlegen; Erhitzen von II allein ( $\frac{1}{2}$  Std. auf 115° u. 1 Std. auf 100°) verringerte die Alkalilöslichkeit, während sich in Ggw. von etwas konz. NH<sub>3</sub>, 2 n NaOH oder konz. HCl völlig alkalilösl. Harze bildeten. Acetyllderiv., mit Acetanhydrid a) durch Schütteln in 1 n NaOH (100 Min. bei 40°), 0,59 g aus 0,48 g II, b) durch Erwärmen mit 2 Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,45 g aus 0,34 g II; MILLON-Test negativ. Ba-, Cu- u. Hg-Salze, schwerl. in W. bei p<sub>H</sub> 7—8. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1011—15. 18/6. 1946. Philadelphia, Pa., Eastern Regional Res. Labor.) G. PRACEJUS. 4010

W. J. Svrbely und John J. Lander, *Das Dipolmoment von Carbowax 4000*. Zur Gewinnung eines Einblicks in die Kettenstruktur des Polyäthylenglykols Carbowax 4000 (OHCH<sub>2</sub>[CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>·CH<sub>2</sub>OH) wird das mittlere Dipolmoment ( $\mu$ ) in Bzl. bei 44° nach bekannter Meth. ermittelt. Dieses beträgt bei der Annahme eines mittleren Mol.-Gew. von 3750 9,91 D. Demzufolge liegen die Ketten nicht in der



einfachen Anordnung A oder B vor, da nach A  $\mu = 2,24$ , nach B  $\mu \sim 150$  D beträgt. Vielmehr kann ein Gemisch verschied. Kettenlänge angenommen werden, dessen Aufgliederung nach der theoret. Verteilungsfunktion (vgl. FLORY, C. 1940. II. 2594) zeigt, daß 90% der Ketten Mol.-Geww. zwischen 3098 u. 4418 besitzen. Aus dem obigen  $\mu$ -Wert ergeben sich danach die beiden Grenz- $\mu$ -Werte von 8,2 u. 11,7 D (bei 0,117 D/Glykoleinheit). Zur Erklärung des Dipolmomentes wird angenommen, daß entweder spiralförmig angeordnete B-Ketten oder aus A u. B zusammengesetzte Kettenmoll. vorliegen. — Die Konstante h in der WYMAN-Gleichung (vgl. J. Amer. chem. Soc. 58. [1936.] 1482) wurde empir. mit 5,77 ermittelt. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2189—90. Dez. 1945. Coll. Park, Md., Univ., Chem. Dep.) LEHWALD. 4010

M. J. Hunter, J. F. Hyde, E. L. Warrick und H. J. Fletcher, *Organische Siliciumpolymere. Die cyclischen Dimethylsiloxane*. Die Darst. u. Eigw. von cycl. Dimethylsiloxanpolymeren mit 3 bis 8 Einheiten (entsprechend 6 bis 16gliedrigen Ringsystemen) werden beschrieben. Die cycl. Strukturen entstehen aus den Hydrolyseprodd. von Diäthoxydimethylsilan oder Dichlordimethylsilan bzw. durch Depolymerisation von Dimethylsiloxanhochpolymeren bei 350—400° oder im Vakuum bei 230—240° mit NaOH als Katalysator in über 90%ig. Ausbeute. Die 8-u. 10gliedrigen Ringsysteme der Tetrameren u. Pentameren scheinen, anders als bei den KW-stoffverbb., die stabilsten der homologen Reihe zu sein. Die im Vgl. zu den KW-stoffen geringe Mol.-Kohäsion wurde aus Werten der Oberflächenspannung, des Dampfdrucks u. aus Fluiditätsberechnungen abgeleitet. Die aus den Verb. für Si berechneten Atomrefraktionen liegen zwischen 5,53 u. 5,57, die Parachoräquivalente zwischen 25,8 u. 27,1.

Versuche: Hexamethylcyclotrisiloxan, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>3</sub>, F. 64,5°, Kp. 133°; D. (Kristalle) 1,12. — Octamethylcyclotetrasiloxan, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>4</sub>, F. 17,4°, Kp. 171°; D.<sup>25</sup> 0,9497; D. (Kristalle) 1,06; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,3935;  $\eta^{25}$  (Viscosität) 2,30 cSt;  $\sigma^{25}$  (Oberflächenspannung) 17,37 dyn/cm; Parachor 637. — Dekamethylcyclopentasiloxan, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>5</sub>, F. —44°, Kp. 204,5°; D.<sup>25</sup> 0,9531; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,3958;  $\eta^{25}$  3,87;  $\sigma^{25}$  17,42; Parachor 794. — Dodekamethylcyclohexasiloxan, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>6</sub>, F. —3,0°, Kp. 236°; D.<sup>25</sup> 0,9613; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,3996;  $\eta^{25}$  6,62;  $\sigma^{25}$  17,61; Parachor 948. — Tetradekamethylcycloheptasiloxan, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>7</sub>, F. —32°, Kp.<sub>20</sub> 147°; D.<sup>25</sup> 0,9664; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4018;  $\eta^{25}$  9,47;  $\sigma^{25}$  18,30; Parachor 1110. — Hexadekamethylcyclooktasiloxan, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>8</sub>, F. 31,5°, Kp.<sub>20</sub> 168°; D. (Kristalle) 1,177; n<sub>D</sub><sup>25</sup> (unterkühlte Fl.) 1,4039;  $\eta^{25}$  (unterkühlte Fl.) 13,23. — 5 Abb., 1 Tabelle. (J. Amer. chem. Soc. 68. 667—72. April 1946. Midland, Mich., Dow Corning Corp.) KORBANKA. 4010

A. R. Kemp und Henry Peters, *Sättigungsgrad von Butadien und verwandten Polymeren. Durch Jodchloridzugabe bestimmt*. Vff. beschreiben die Unters. einer Reihe Butadienpolymerer oder ähnlicher Verb. im Hinblick auf ihren Sättigungsgrad. Als günstigste Meth. geben sie folgendes an: Die Stoffe werden zuerst durch einen 16std. Aufenthalt in Aceton bei Abwesenheit von hellem Licht u. vulkanisierte Proben durch anschließende 4std. Extraktion mit Chlf. gereinigt u. nach dem Trocknen bei 70° im Vakuum zerkleinert (15maschig). 0,1 g bzw. bei Polybutadien 0,06 g werden dann in einer mit Dampfventil verschlossenen Flasche bei 175—185° in 50 g reinem p-Dichlorbenzol gelöst. Reicht die durchschnittliche Lösungszeit

von 20—180 Min. nicht aus, so ist ein Zermahlen (Gummimühle) erwünscht. Die abgekühlte Lsg. wird dann vor dem vollständigen Erstarren mit 50 ml chl. verflüssigt u. vorsichtig mit 25 ml einer JCl-Lsg. in CCl<sub>4</sub> versetzt. Nach Istd. Rk. bei Zimmertemp. im Dunkeln werden 25 ml 15%ig. frisch bereitete KJ-Lsg. u. 50 ml W. zugefügt u. das entstandene J<sub>2</sub> sofort mit 0,1 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. gegen Stärke titriert. Um die Emulsion zu zerstören, werden gegen Ende der Titration 25 ml A. zugegeben. Der Verbrauch einer Blindprobe wird abgezogen. Jodwert = ml 0,1 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. · 1,2692/Gewicht der Probe in g. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 453—59. 15/7. 1943. Murray Hill., N. J., Bell Telephone Labor.)

PUSKAL. 4030

**L. R. G. Treloar**, *Die statistische Länge von langkettigen Molekülen*. Eine Gleichung für die statist. Längenverteilung von langkettigen Moll. wurde aus der HALL-IRWIN-Beziehung (HALL, Biometrika [London] 19. [1927.] 240 u. IRWIN, Biometrika [London] 19. [1927.] 225) abgeleitet u. auf Ketten mit 25—100 Gliedern angewendet; die erhaltenen Verteilungsfunktionen werden mit den früher nach einer anderen Meth. für *Polyisopren* (I, TRELOAR, C. 1945. I. 1350) u. *Paraffinketten* (TRELOAR, C. 1944. II. 105) abgeleiteten Funktionen verglichen. Es wird gezeigt, daß eine lange I-Kette statist. im gesamten Bereich ihrer Ausdehnung  $r$  (Abstand zwischen den Kettenenden) einer regellos geknüpften (random) Kette, die etwa 1,42 Glieder pro Isopreneinheit enthält, entspricht, während der Befund bei der Paraffinkette davon abweicht. Es wird gefolgert, daß nicht jede kettenartige Struktur statist. einer regellosen Kette aus gleichen Gliedern über ihren gesamten  $r$ -Bereich entsprechen muß u. daß der bes. Befund bei der I-Kette auf deren bes. geometr. Struktur zurückzuführen ist. (Trans. Faraday Soc. 42. 77—82. Jan./Febr. 1946. Brit. Rubber Prod. Res. Assoc.)

SCHÄFF. 4030

**B. Dogadkin**, *Die durch molekularen Sauerstoff hervorgerufenen Strukturänderungen von Kautschuken*. Vf. erörtert u. deutet die Natur der Strukturänderungen, die durch die Wechselwrg. verschied. Kautschuktypen (lineare Polymere mit Doppelbindungen in der Hauptkette bzw. in Seitenketten, Polymerisate mit räumlicher [vernetzter] Struktur [Gelfractionen]) mit O<sub>2</sub> verursacht werden u. bringt diese Änderungen der physikal. Eigg. in Beziehung zu den thermodynam. Bedingungen dieses Vorgangs (wie Temp., Konz. der Rk.-Komponenten usw.) u. zu der anfänglichen Struktur des Polymerisats. Bei der Wechselwrg. zwischen O<sub>2</sub> u. z. B.  $\alpha$ -Polychloropren u. Naturkautschuk, findet zunächst eine Aufspaltung der Kette (Löslichkeits- bzw. Plastizitätszunahme, Festigkeitsabnahme, Rückgang der Viscosität von Kautschuklsgg.) statt. Dann tritt eine Abnahme der Löslichkeit u. eine Festigkeits- u. Elastizitätszunahme ein, wenn bei der Oxydation lokale Bindungen des Äthertyps zwischen einzelnen Ketten gebildet werden oder wenn durch polare O-haltige Gruppen die Intensität intermol. Anziehungskräfte sehr stark zunimmt. Bei der Wechselwrg. zwischen O<sub>2</sub> u. vernetzten unlösl. Polymerisatfraktionen in Ggw. eines Lösungsm. findet ein Abbau der Struktur u. ein Übergang (Dispersion) in das Lösungsm.-Medium statt. Die Lsgg. enthalten dann Teilchen kugelige Form u. zeigen in einem großen Konz.-Bereich Lichtstreuung vom RAYLEIGH-Typ u. gehorchen dem EINSTEIN-POISEUILLE-Gesetz. Ein ähnlicher Abbau vernetzter Strukturen findet beim Walzen von Kautschuken dieses Typs statt; dabei ändert sich aber im Gegensatz zur Mastifizierung von Linearpolymerisaten die Viscosität der Lsgg. nicht während der Mastifizierungsdauer. Bei der Wechselwrg. von O<sub>2</sub> mit Linearpolymeren mit Doppelbindungen in den Seitenketten (wie Na-Polybutadien) ist der sek. Vorgang der Kombination von Ketten an vernetzte Strukturen der Haupteffekt, wobei ein Rückgang der Löslichkeit u. eine Festigkeits- u. Elastizitätszunahme eintreten. Diese Bldg. räumlicher Strukturen im 2. Stadium der Oxydation wird durch die Polyfunktionalität der Prodd. des Anfangsstadiums der Oxydation des ursprünglichen Polymerisats erleichtert. (Trans. Faraday Soc. 42. 709—19. Dez. 1946. Moskau, Lomonossow-Inst. of Fine Chem. Technol.)

SCHÄFF. 4030

**L. R. G. Treloar**, *Die Elastizität eines Netzwerks aus langkettigen Molekülen*. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1946. I. 901.) Die genauen Funktionen für die Kettenlängenverteilung von Fadenmoll. wurden in das Modell der Theorie von FLORY u. REHNER (C. 1946. I. 1200) eingeführt, wodurch die mechan. Eigg. eines Netzwerks aus solchen Moll., wie es vulkanisierter Kautschuk darstellt, berechnet werden können. Die erhaltenen Zugspannungs-Dehnungs-Kurven für einfache Dehnung u. für zweidimensionale Dehnung bei Kettenlängen, die Polyisoprenkautschuken mit einem Mol.-Gew.  $M$  zwischen den Verknüpfungsstellen des Netzwerks von 1200 bzw. 4800



entsprechen, zeigen alle die wesentlichen Merkmale der entsprechenden experimentellen Kurven für Naturkautschuk bis zum Bruchpunkt, obwohl die Dehngrenze des wirklichen Kautschuks bedeutend geringer als die theoret. ist. Die Spannung für eine gegebene geringe bis mäßige Deformation ist umgekehrt proportional  $M$ ; der Bereich der Dehnbarkeit ist proportional  $M^{1/2}$ . Obgleich wegen der zahlreichen Schwierigkeiten bezüglich der theoret. u. experimentellen Auswertung der Meth. keine exakte Übereinstimmung zwischen den theoret. u. experimentellen Zugspannungs-Dehnungs-Beziehungen zu erwarten ist, führt der erzielte Grad der Übereinstimmung doch zur Folgerung, daß die hauptsächlichsten elast. Eigg. von vulkanisiertem Kautschuk im wesentlichen statist. Eigg. eines Netzwerks aus langkettigen Faden-Moll. sind. (Trans. Faraday Soc. 42. 83—94. Jan./Febr. 1946. Brit. Rubber Prod. Res. Assoc.)

SCHÄFF. 4030

H. R. Snyder, John M. Stewart, R. E. Allen und R. J. Dearborn, *Der Mechanismus der Modifikatorwirkung bei der GR-S-Polymerisation*. Zur Klärung der Frage, ob die Modifikatorwrkg. von Mercaptanen oder ähnlichen Verbb. bei der Polymerisation entweder auf einer Katalyse der 1.4-Addition bzw. Inhibitorwrkg. der 1.2-Addition oder aber auf einer Überführung des akt. Zustandes von einem aktivierten Endkettenglied auf ein anderes, noch inakt. Monomeres beruht, wurde in peroxydkatalysierter Block- u. Emulsionspolymerisation Styrol in Ggw. von Dodecylmercaptan (I), Thioglykolsäure (II) oder deren Äthylester (III) sowie Diisopropylxanthogendisulfid (IV) als Modifikator polymerisiert. Im ersten Falle besitzt ein Modifikator keine Wrkg. auf die Styrolpolymerisation, im letzteren dagegen wirkt er katalysierend. Ferner wurde in der Emulsion Butadien in Ggw. von I polymerisiert. Die Polymeren wurden auf Mol.-Gew., S-Geh., Abspaltung eines möglichen Mercaptanendgliedes (mit  $Cl_2$ ) Hydrogenolyseprodd. (über RANEY-Ni) u. im Falle der Polymerisation in Ggw. von II oder III, auf SZ. bzw. VZ. untersucht (Daten s. Orig.). Die Verss. führten zu folgenden Erkenntnissen: Das Mol.-Gew. des gebildeten Polystyrols ist umgekehrt proportional zur Modifikatorkonz.; ein Polymeres enthält etwa 1 Mol Modifikator, das sich durch  $Cl_2$  nicht abspalten läßt, jedoch wird bei der Hydrogenolyse der mit I gebildeten Polymeren die entsprechende Menge Dodecan abgespalten. Die Polymerisationsverss. von Styrol in Ggw. von IV waren, ebenso wie die von Butadien in Ggw. von I, ähnlich, aber weniger eindeutig. Auch bei letzteren wird der Modifikator in das Polymere eingebaut, scheint aber keinen Einfl. auf die Art der Butadienpolymerisation zu haben. Alle Verss. deuten darauf hin, daß die Modifikatorwrkg. auf einer Überführung des Aktivitätszustandes zu beruhen scheint. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1422—28. Aug. 1946. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

LEHWALD. 4030

F. T. Wall, F. W. Banes und G. D. Sands, *Der Mechanismus der Modifikatorwirkung bei der GR-S-Polymerisation*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Aus industriell hergestelltem GR-S werden die benzollösl. Teile extrahiert u. diese auf Mol.-Gew. u. S-Geh. untersucht. Es wurden 0,7—1,1 Atome S/Mol. Polymeres gefunden. Die Verss. sind also eine Bestätigung der in der vorst. Mitt. festgestellten Überführungs-wrkg. der Modifikatoren. Die Mol.-Gew.-Best. erfolgte durch Messung des osmot. Druckes der GR-S-Lsgg., die S-Best. durch Oxydation mit rauchender  $HNO_3$ ,  $Br_2$  u.  $KClO_3$  zu Sulfat, Red. mit  $HJ$  zu  $H_2S$ , Einleiten in eine  $CdCl_2$ -Lsg., Zufügen von  $KJO_3$  u. Rücktitration mit  $Na_2S_2O_3$ . (J. Amer. chem. Soc. 68. 1429—31. Aug. 1946.)

LEHWALD. 4030

Maurice L. Huggins, *Eigenschaften von Kautschuklösungen und Gelen*. Vf. zeigt, daß die HUGGINSsche Theorie der thermodynam. Eigg. von Lsgg. langkettiger Moll. (C. 1943. II. 1266) auch auf Kautschuklsgg. anwendbar ist. Jedes Kautschuk-Lösungsm.-Syst. [Kautschuk u. 19 Lösungsm., Guttapercha u.  $CCl_4$ , Toluol (I) bzw. Bzl., Balata-I, sowie Hydrokautschuk-I] wird durch eine Konstante ( $\mu_1$ ), die die Abhängigkeit der thermodynam. Aktivität ( $\alpha_1$ ) (u. daher der verschied., von der Aktivität abgeleiteten Eigg.) von der Konz. bestimmt, charakterisiert. Die theoret. Gleichungen gelten über den ganzen Bereich der Zus., zumindest beim Kautschuk-Bzl.-System. Theoret. Gleichungen für die Best. der Mol.-Geww. auf Grund von Messungen des osmot. Drucks u. kryoskop. Daten werden angegeben. Die Fehler bei Verwendung anderer Gleichungen werden aufgezeigt u. erörtert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 216—20. Febr. 1943. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labor.)

SCHÄFF. 4030

Geoffrey Gee, *Die thermodynamische Untersuchung von Kautschuklösungen und -gelen*. Erörterung der Grenze der Anwendbarkeit der n. thermodynam. Theorie von Lsgg. auf Gele u. Lsgg. von kautschukähnlichen Prodd., der Verss. zur Ausweitung

dieser Theorie u. deren Anwendung auf verschied. spezielle Probleme (osmot. Mol.-Gew.-Best., Löslichkeit in verschied. Fl., Quellen, Löslichkeit fester Prodd. in Kautschuk, Fraktionierung). In keinem Falle wird eine vollkommen quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie u. experimentellen Ergebnissen gefunden. — 54 Literaturangaben. (Advances Colloid Sci. 2. 145—95. 1946. Welwyn Garden City, Herts., Brit. Rubber Prod. Res. Assoc.) SCHAFF. 4030

E. G. V. Percival, *Polyuronide*. In dem Übersichtsref. werden verschied. Polyuronide nach ihrer Zus. klassifiziert. *Pektinsäure* setzt sich aus *d-Galaktopyruronensäure* mit 1:4- $\alpha$ -Bindung zusammen, *Alginsäure* besteht aus *d-Mannopyruronensäure* mit 1:4- $\beta$ -Bindung. Das spezif. Polysaccharid von *Pneumococcus* Typ III wird durch *Cellobiuronensäure* (I) gebildet, es liegt  $\beta$ -Bindung 1:3 vor. Beim Kapselpolyuronid von *Pneumococcus* Typ VIII wird bei der Hydrolyse ebenfalls I frei, doch ist das Verhältnis Glucose zu I nicht 1:1, sondern 3:1. Über die andern typenspezif. Polyuronide ist wenig bekannt. — Die im isländ. Moos vorkommenden Zucker u. Bindungsarten werden beschrieben, ebenso Zus. u. Konst. verschied. Pflanzenschleime. Die Konst. von Gummi arabicum u. Traganth-Gummi wird kurz dargelegt. (Biochem. J. 40. VIII—IX. 1946.) WOLFGANG ALBRECHT. 4050

J. F. Carson und W. D. Maclay, *Die Acylierung von Polyuroniden mit Formamid als Dispergierungsmittel*. Gegenüber anderen Dispergierungsmitteln (vgl. C. 1945. II. 828) besitzt Formamid (I) bei der Acylierung von Polysacchariden (II) mit Säureanhydriden u. Pyridin gewisse Vorteile (niedrige Rk.-Temp., Verwendbarkeit nicht bes. vorherbehandelter II). Allerdings erfordert die nicht quantitativ verlaufende Veresterung meist eine Wiederholung des Prozesses, zumal die leichte Dehydratisierbarkeit von I eine Anwendung der energischer wirkenden Säurechloride verbietet. Nach der neuen Meth. gewannen Vf. die Acetate von Citruspektin (III), Gummi arabicum (IV) u. weißer Kartoffelstärke (V), die Propionate von III, IV, Äpfel-(VI) u. 2 verschied. Citruspektinsäuren (VII a u. b); Alginsäure (VIII) u. Traganth (IX) sowie die Butyrate von III, VII a, VII b u. VIII. Die Acetate von VI, VII a, VII b u. VIII ließen sich wegen ihrer großen Peptisierungstendenz nicht isolieren.

Versuche (Herkunft u. Analyse der Ausgangsmaterialien sowie genaue Zeit-, Temp.- u. Mengenangaben für die verschied. Acylierungen vgl. Original!): *Pektinsäurepropionat*, durch Eintragen von 35 g VII a in 400 g I bei 50°, 1std. Rühren bei 45—50° ( $\rightarrow$  steife Paste), Zugeben von 300 g Pyridin (dabei  $\frac{1}{2}$  Std. bei 45—50° rühren) u. dann von 200 g Propionsäureanhydrid (X) (50 g/Std., insgesamt 5 Std. bei 30° rühren u. über Nacht bei Raumtemp. stehenlassen) u. Eingießen in 2%ig. HCl + Eis, Waschen, Trocknen u. Mahlen; 91% (Ausbeute); dieses Prod. wird in Pyridin suspendiert u. erneut 5 Tage mit X bei Raumtemp. verestert, Isolierung durch Eingießen in Skellysolve B. — IV, VI, VII b, VIII u. IX wurden ähnlich acyliert, V muß bei 65° in I dispergiert werden. — Acylierung von I: in einer Lsg. von Acetanhydrid u. Pyridin in I (Konz. wie oben) waren nach 6 Std. bei 23° 28%, bei 40° 40% u. nach 48 Std. bei 23° 50% des Anhydrids zur Acylierung des I verbraucht; analog reagierte X bei 23° in 48 Std. zu 31% u. bei 40° in 6 Std. zu 23% mit I. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1015—17. 18/6. 1946. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.) G. PRACEJUS. 4050

Sybil P. James und F. Smith, *Die Chemie des Traganthgummis*. I. Mitt. *Traganthsäure*. Bei der erschöpfenden Methylierung von Traganthgummi (einem Extrakt aus den Stauden der *Astragalus*-Art, zu den Leguminosen gehörend) mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  in NaOH entsteht ein in Säuren u. Basen lösl., durch Chlf. nicht extrahierbares methyliertes Prod., das durch Dialyse von anorgan. Material befreit wurde u. ein Gemisch aus einem sauren methylierten Polysaccharid (methylierte *Traganthsäure*; I), einem neutralen Polysaccharid (II) u. einem Glykosid (III) darstellt. III kann auf Grund der Löslichkeit in kaltem W. abgetrennt werden, II durch seine Unlöslichkeit in sd. W., in dem das Na-Salz von I lösl. ist, oder durch Verwandlung von I in das Ba-Salz u. Extraktion von II mit Aceton. Mit  $\text{CH}_3\text{J}$  +  $\text{Ag}_2\text{O}$  ergibt I den entsprechenden *Methylester*, dessen Hydrolyse mit sd. 3%ig. methanol. HCl ein Gemisch *methylierter Glykoside* u. *methylierter Uronsäuremethylester* liefert, das durch Überführung in die Ba-Salze u. Extraktion mit Ae. getrennt werden kann. Durch fraktionierte Dest. konnten hieraus 2,3,4-*Trimethyl- $\alpha$ -methyl-l-fucosid*, 2,3,4-*Trimethylmethyl-d-xylosid* (gibt bei der Hydrolyse 2,3,4-*Trimethylxylose*), 3,4-*Dimethylmethylxylosid* [IV; gibt bei der Hydrolyse u. anschließender  $\text{Br}_2$ -Oxydation 3,4-*Dimethyl- $\delta$ -xylonolacton* (V) u. dann mit  $\text{CH}_3\text{J}$  2,3,4-*Trimethyl- $\delta$ -xylonolacton* (VI)], ein *Dimethylmethylpentosid*, der *Methylester* von 2,3-*Dimethylmethyl-*



galakturonosid [gibt mit methanol. NH<sub>3</sub> das entsprechende Amid, mit CH<sub>3</sub>J 2.3.5-Trimethyl-β-methylgalaktofururonosid u. bei der HNO<sub>3</sub>-Oxydation u. anschließenden Veresterung 2.3-Dimethylschleimsäure-6-methylester-1.4-lacton] u. der Methylester eines Monomethylmethylgalakturonosids erhalten werden. Letzterer gibt mit CH<sub>3</sub>J den Methylester von 2.3.4-Trimethyl-β-methylgalaktopyronosid. Die Zuordnung der CH<sub>3</sub>-Gruppen von IV in 3.4-Stellung folgt aus der Tatsache, daß aus V 3.4-Xylonsäureamid gewonnen werden kann, das eine freie OH-Gruppe an C<sub>2</sub> besitzt (positiver WEEERMAN-Test für α-Oxyamide). Abschließend wird die Verknüpfung der isolierten Hydrolyseprod. mit Tragantensäure diskutiert.

Versuche: 120 g käufliches Tragant (reagiert gegen Lackmus sauer u. besitzt 3—8% CH<sub>3</sub>O) wurden 4mal mit 150 cm<sup>3</sup> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 30%ig. NaOH methyliert u. zwischen jeder Methylierung mit NaOH neutralisiert u. gegen Leitungswasser dialysiert. Aus dem Rohprod. wurde Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 90%ig. wss. Aceton entfernt, das Filtrat eingedampft u. der Rückstand mit sd. W. dialysiert. Als Rückstand bleibt II (35 g [Ausbeute]; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —14° in 50%ig. wss. Aceton), bei der anschließenden Dialyse des Filtrats fällt III u. als Rückstand bei Abdampfen des Filtrats hiervon bleibt I (41 g; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +89° in 50%ig. wss. Aceton). I wurde über das Ba-Salz gereinigt u. hieraus mit Oxalsäure rückgewonnen, in A. aufgenommen u. durch fraktionierte Ae.-Fällung in 10 Fraktionen (A) aufgetrennt. II wurde in Chlf. aufgenommen u. durch Fällung mit Ligroin in 4 Fraktionen (B) aufgeteilt u. durch Ba(OH)<sub>2</sub> von I-Bestandteilen befreit. — I-Methylester, a) aus 4,7 g einer A-Fraktion mit 28,8% CH<sub>3</sub>O durch 3malige Methylierung mit CH<sub>3</sub>J + Ag<sub>2</sub>O in CH<sub>3</sub>OH (6 Std. kochen); 3,7 g; b) aus 14,9 g einer A-Fraktion von [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +86° in 50%ig. wss. Aceton) durch Verestern mit äther. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; 11,63 g. Die anschließende Hydrolyse erfolgt durch 8std. Kochen von vorst. Verb. [aus a)] in 3%ig. methanol. HCl; die Trennung durch Neutralisation mit Ag<sub>2</sub>O, Filtrieren, Auswaschen mit sd. CH<sub>3</sub>OH, Vakuum eindampfen, 1½std. Erwärmen mit Ba(OH)<sub>2</sub> bei 50°, Neutralisieren mit CO<sub>2</sub> u. Ausziehen der methylierten Glykoside mit Ae., oder [aus vorst. b)] durch 12std. Hydrolyse mit 3%ig. methanol. HCl, Aufarbeiten wie vorst. u. Dest. in 7 Fraktionen (C). Die A-Fraktionen mit [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 70—83° (50%ig. wss. Aceton) wurden erneut mit 2%ig. methanol. HCl bei 114° im Rohr hydrolysiert, u. nach Aufarbeitung durch Dest. in 6 Fraktionen (D) aufgetrennt. 2.3.4-Trimethyl-α-methyl-1-fucosid, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, F. 85—92° (PAe.), aus C [94—130°/0,02—0,03 mm (Badtemp.)] u. D [90—107°/0,04 mm (Bad)]; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —188° (c = 0,5 in W.). Aus dem Filtrat nach Dest. aus der Fraktion 83—85°/0,04 mm (Badtemp.) durch 5std. Verseifen mit n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Neutralisieren, Filtrieren, Eindampfen u. Ausäthern 2.3.4-Trimethyl-d-xylose, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, F. 86—87° (PAe.—Ae.); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +17,5° (c = 3,0 in W.); gibt nach 40std. Behandlung mit Br<sub>2</sub>, Abdampfen des überschüssigen Br<sub>2</sub>, Neutralisieren, mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Einleiten von H<sub>2</sub>S, Filtrieren, Vakuum eindampfen u. 1std. Erhitzen bei 100° im Vakuum 2.3.4-Trimethyl-δ-xylonolacton (VI), F. 55° (Ligroin-Ae.), Kp.<sub>0,02</sub> 120° (Badtemp.). — 3.4-Dimethylmethylxylosid (IV), C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, bei der vorst. Dest. aus einer Fraktion <120°/0,04 mm (Badtemp.) mit n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; [α]<sub>D</sub> —3°. — 3.4-Dimethylxylonolacton (V), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, F. 68° (Ae.), Kp.<sub>0,008</sub> 130°, aus vorst. Verb. durch Oxydation mit Br<sub>2</sub> u. Lactonisierung; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —56° (c = 1,0 in W.), nach 65 Std. —27°; gibt mit CH<sub>3</sub>J + Ag<sub>2</sub>O VI. — 3.4-Xylonsäureamid, aus V in CH<sub>3</sub>OH durch Sättigen mit NH<sub>3</sub> bei 0° in 24 Std. u. Abdampfen; gibt nach Aufnehmen in W., ½std. Stehen bei 0° mit NaOCl. Zufügen von wenig Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Alkalisieren mit Na-Acetat u. Zufügen von Semicarbazid-HCl Hydrazodicarbonamid, F. 256° (Zers.). — 2.3.5-Trimethylmethylgalaktofururonosid (VII), F. 41—42° (Ligroin), aus den D-Fraktionen 160°/0,02 mm u. höher (Badtemp.) durch 2maliges Methylieren mit CH<sub>3</sub>J u. Ag<sub>2</sub>O u. Dest.; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —123° (c = 1,0 in CH<sub>3</sub>OH); gibt nach 24std. Stehen der Fraktion 123°/0,02 mm (Badtemp.) mit methanol. NH<sub>3</sub> bei 0° das entsprechende Amid, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N, F. 105° (A.—Ae.—Ligroin); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —144° (c = 1,0 in W.). — Amid von 2.3-Dimethyl-β-methylgalakturonosid, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N, F. 122° (Äthylacetat), aus den C-Fraktionen 135 bis 270°/0,04 mm (Badtemp.) durch Verwandeln in die Ba-Salze. Abtrennen von Glykosiden, Verwandeln in die Methylester, Dest. u. Behalten der Fraktion 140 bis 145°/0,04 mm (Badtemp.) mit methanol. NH<sub>3</sub> bei 0°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —146° (c = 1,2 in W.). Daneben aus der Fraktion 145—151°/0,04 mm (Bad) VII. — 2.3-Dimethylschleimsäure-6-methylester-1.4-lacton, F. 91° (Ae.), aus der C-Fraktion 140—145°/0,04 mm (Bad) durch 2½std. Erhitzen mit konz. HNO<sub>3</sub> auf 70—80°, Vakuumabdampfen der HNO<sub>3</sub> mit W. u. dann mit CH<sub>3</sub>OH. 6std. Verestern mit methanol. HCl, Aufarbeiten u. Dest.; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —56° (c = 1,0 in W.). — Methylester eines Monomethylmethylgalaktopyronosids, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>, F. 159° (A.—Ae.—Ligroin), durch Abtrennung des krist. Materials aus den C-Fraktionen 225—270°/0,04 mm (Bad) mit A.—Ae.; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>

—36° (c = 1,2 in W.); gibt bei der Methylierung den *Methylester* von 2,3,4-*Trimethylmethylgalaktopyronosid*, F. 96—99°;  $[\alpha]_D^{25}$  —16° (c = 1,5 in CH<sub>3</sub>OH). — *Trimethylmethylpentose*, aus III durch fraktionierte Fällung mit Ligroin aus Aceton-Ae., Hydrolyse der lösl. Bestandteile mit 3%ig. methanol. HCl, Dest. u. Methylieren der schwererlösl. Bestandteile;  $[\alpha]_D^{25}$  +11° (c = 3,0 in A.). (J. chem. Soc. [London] 1945. 739—46. Nov. Birmingham, Univ., A. E. Hill's Labor.) LEHWALD. 4050

Sybil P. James und F. Smith, *Die Chemie des Traganthgummis*. 2. Mitt. *Derivate von d- und l-Fucose*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Identität der in der vorst. Mitt. aus methylierter Traganthsäure erhaltenen vollmethylierten Pentose mit 2,3,4-*Trimethyl- $\alpha$ -methyl-l-fucosid* (I) folgt aus deren Synth. aus l-Fucose durch Methylierung zunächst mit methanol. HCl u. dann mit CH<sub>3</sub>J + Ag<sub>2</sub>O. Die glykosid. CH<sub>2</sub>-Gruppe in I wird leicht durch verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgespalten, die entstehende 2,3,4-*Trimethyl-l-fucose* (II), die als *Anilid* identifiziert wurde, gibt bei der Br<sub>2</sub>-Oxydation 2,3,4-*Trimethyl-l-fucono- $\delta$ -lacton*. Oxydation von I mit HNO<sub>3</sub> führt zu *d-Arabo-2,3,4-trimethoxyglutarsäure*, von der das *Bismethylamid* dargestellt werden konnte (Beweis für die 2,3,4-Stellung der 3 CH<sub>2</sub>O-Gruppen in I). Zum weiteren Strukturbeweis für I wird 2,3,4-*Trimethyl- $\beta$ -methyl-l-fucosid* (III) aus Pentaacetylgalaktose durch Rk. mit fl. HBr zu  $\alpha$ -*Acetobromgalaktose-6-bromhydrin*, Methylierung mit CH<sub>3</sub>OH + Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu 2,3,4-*Triacetyl- $\beta$ -methylgalaktopyronosid-6-bromhydrin*, Red. u. Entacetylierung durch Hydrierung über RANEY-Ni in alkoh. NaOH zu  $\beta$ -*Methyl-d-fucopyronosid* u. Methylierung mit CH<sub>3</sub>J dargestellt, die nicht enantiomorph mit I ist. III wird durch verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leicht zu 2,3,4-*Trimethyl-d-fucose* gespalten, die enantiomorph mit II ist.

Versuche:  $\alpha$ -*Methyl-l-fucosid*, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, F. 154—157° (Äthylacetat), aus 0,44 g l-Fucose durch 3Std. Kochen mit 2%ig. methanol. HCl, Neutralisieren mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Filtrieren u. Vakuumabdampfen;  $[\alpha]_D^{25}$  —187° (c = 0,5 in W.); 0,42 g (Ausbeute). — 2,3,4-*Trimethyl- $\alpha$ -methyl-l-fucosid* (I), C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, F. 85—92° (Ligroin), Kp.<sub>0,02</sub> 100°, aus 0,42 g vorst. Verb. durch mehrfache Methylierung mit CH<sub>3</sub>J + Ag<sub>2</sub>O in CH<sub>3</sub>OH (6std. Kochen) u. Dest.;  $[\alpha]_D^{25}$  —196° (c = 0,5 in W.); 0,46 g. — 2,3,4-*Trimethyl-l-fucose* (II), C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, aus 1,8 g I + 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (9 Std. Erwärmen), Neutralisieren mit BaCO<sub>3</sub>, Filtrieren u. Vakuumabdampfen;  $[\alpha]_D^{25}$  —111° (c = 0,4 in W.); 1,3 g. *Anilid*, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N, F. 133—134° (Ae.), mit Anilin in sd. A. (2 Std.);  $[\alpha]_D^{25}$  —77° (c = 1,0 in A.). — 2,3,4-*Trimethyl-l-fucono-d-lacton*, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, Kp.<sub>0,025</sub> 110° (Bad), aus 0,29 g II durch 24std. Stehen mit wss. Br<sub>2</sub>, Abtreiben des Br<sub>2</sub> mit Luft, Neutralisieren mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Einleiten von H<sub>2</sub>S, Filtrieren, Vakuumabdampfen u. Ausziehen mit Ae.;  $[\alpha]_D^{25}$  —36° (nach 48 Std.); n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4505; 0,17 g; gibt mit methanol. NH<sub>3</sub> bei 0° ein *Amid*, F. 102—103° (A.—Ae.—Ligroin);  $[\alpha]_D^{25}$  —35° (c = 0,4 in W.). — 2,3,4-*Trimethoxy-d-araboglutarsäuredimethylester*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>, Kp.<sub>0,06</sub> 165° (Badtemp.), aus I + konz. HNO<sub>3</sub> in 2 1/2 Std. bei 70—80°, Abdampfen der HNO<sub>3</sub> mit W. u. Verestern mit methanol. HCl; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4330;  $[\alpha]_D^{25}$  —31° (c = 1,7 in W.);  $[\alpha]_D^{25}$  —40° (c = 1,0 in CH<sub>3</sub>OH). *Bismethylamid*, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 171—172°, aus vorst. Verb. + methanol. Methylamin in 48 Std.;  $[\alpha]_D^{25}$  —56° (c = 1,3 in W.). —  $\alpha$ -*Acetobromgalaktose-6-bromhydrin* (1,6-Dibrom-2,3,4-triacetylgalaktose), durch Zufügen von HBr zu Pentaacetylgalaktose bei —180° u. 8std. Stehen unter Verschluss bei Raumtemp.; 13,4 g. — 2,3,4-*Triacetyl- $\beta$ -methylgalaktosid-6-bromhydrin*, aus 17,5 g vorst. Verb. + Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>OH (12 Std. schütteln), Aufnehmen in A. u. Fällern mit W.; 14,4 g. —  $\beta$ -*Methyl-d-fucopyronosid*, F. 118—121° (A.—Ligroin), aus 4 g vorst. Verb. + alkoh. methanol. NaOH durch 6std. Hydrieren über RANEY-Ni bei 1 at, Filtrieren, Vakuumabdampfen u. Ausziehen mit sd. Äthylacetat;  $[\alpha]_D^{25}$  —14,7° (c = 1,6 in W.); 0,45 g. — 2,3,4-*Trimethyl- $\beta$ -methyl- $\alpha$ -fucosid* (III), C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, F. 93—98° (Ligroin), aus 0,37 g vorst. Verb. u. CH<sub>3</sub>J + Ag<sub>2</sub>O in CH<sub>3</sub>OH-Aceton u. Extrahieren des Prod. mit Aceton;  $[\alpha]_D^{25}$  +11,2° (c = 1,0 in W.); 0,4 g. — 2,3,4-*Trimethyl-d-fucose*, aus 0,2 g vorst. Verb. + nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 1 1/2 Std. u. Isolieren;  $[\alpha]_D^{25}$  +106° (c = 1,0 in W.); 0,134 g. *Anilid*, F. 133—135° (Ae.);  $[\alpha]_D^{25}$  +76° (c = 0,8 in A.). (J. chem. Soc. [London] 1945. 746—48. Nov.) LEHWALD. 4050

Sybil P. James und F. Smith, *Die Chemie des Traganthgummis*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Das aus Traganth in der 1. Mitt. (vgl. vorst. Ref.) isolierte neutrale, methylierte Polysaccharid wird durch methanol. HCl zu 2,3,5-*Trimethyl-l-arabofuranosid* (I), 2,3-*Dimethylmethyl-l-arabinosid* (II),  $\beta$ -*Methyl-l-arabopyranosid* (III) u. einem *Dimethylmethylgalaktosid* (IV) gespalten. Das Vorliegen von I folgt aus der Hydrolyse zum freien Zucker u. der anschließenden Br<sub>2</sub>-Oxydation zu 2,3,5-*Trimethyl- $\gamma$ -arabonolacton*, das in das entsprechende *Amid* verwandelt wurde. II



wurde analog über den freien Zucker durch Oxydation zu 2.3-Dimethylarabonolacton u. 2.3-Dimethyl-l-arabonsäureamid nachgewiesen. III wurde an seinen opt. Eigg. erkannt, IV gab bei der Methylierung mit CH<sub>3</sub>J 2.3.4.6-Tetramethylmethylgalaktosid, bei der anschließenden Hydrolyse 2.3.4.6-Tetramethylgalaktose, identifiziert als Anilid. Demzufolge ist das Polysaccharid kein einfaches Araban, sondern besteht aus Arabinose- u. Galaktoseeinheiten, wobei die ersteren vom Furanosetyp sein dürften (leichte Hydrolysierbarkeit).

Versuche: Das methylierte Polysaccharid (vgl. l. c.) wurde mit CH<sub>3</sub>J + Ag<sub>2</sub>O mehrfach methyliert; 13,1 g des Materials aus Aceton mit Ligroin in 4 Fraktionen gefällt, von anorgan. Material durch erneute Fällungen befreit, die Fraktion mit  $[\alpha]_D^{20} \sim 80^\circ$  (50%ig. wss. Aceton) 6 Std. mit methanol. HCl hydrolysiert, wie üblich aufgearbeitet u. durch Dest. in 14 Fraktionen (A) aufgetrennt. — 2.3.5-Trimethylmethyl-l-arabofuranosid (I), C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, Kp.<sub>10</sub> 132—145°; aus der ersten A-Fraktion; n<sub>D</sub> 1,4350; 2,5 g (Ausbeute); 1 g gibt bei der Hydrolyse in 0,1n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Erwärmen 2.3.5-Trimethyl-l-arabinose, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>;  $[\alpha]_D^{18} - 37^\circ$  (c = 0,94); 0,1 g. — 2.3.5-Trimethyl-l-arabono- $\gamma$ -lacton, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, Kp.<sub>0,02</sub> 120° (Badtemp.), aus 0,87 g vorst. Arabinose durch 48std. Oxydation mit Br<sub>2</sub>-W. u. Lactonisierung des isolierten Prod. bei 100°; n<sub>D</sub><sup>18</sup> 1,4450;  $[\alpha]_D^{18} - 40^\circ$  (c = 0,7 in W.). — 2.3.5-Trimethyl-l-arabonsäureamid, F. 138° (Äthylacetat), aus vorst. Lacton mit methanol. NH<sub>3</sub> bei 0° in 4 Tagen;  $[\alpha]_D^{18} + 23^\circ$  (c = 1,6 in W.). — 2.3-Dimethyl-l-arabinose, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, aus 0,83 g der A-Fraktion 100—130°/0,05 mm (Badtemp.) durch Hydrolyse mit 0,5 n HCl;  $[\alpha]_D^{18} + 44^\circ$  (c = 0,7 in W.); 0,66 g. — 2.3-Dimethyl-l-arabonolacton, Kp.<sub>0,04</sub> 117—135° (Badtemp.), aus 0,65 g vorst. Verb. + Br<sub>2</sub> wie oben; n<sub>D</sub><sup>18</sup> 1,4595; 0,24 g; gibt mit methanol. NH<sub>3</sub> 2.3-Dimethyl-l-arabonsäureamid, F. 161°. —  $\beta$ -Methyl-l-arabopyranose, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, F. 170° (CH<sub>3</sub>OH-Aceton), aus den A-Fractionen 160—190°/0,02—0,04 mm (Badtemp.);  $[\alpha]_D^{21} + 224^\circ$  (c = 1,1 in W.). — 2.3.4.6-Tetramethylgalaktoseanilid, F. 193° (A.), aus der A-Fraktion < 190°/0,04 mm (Badtemp.) durch mehrmaliges Methylieren mit CH<sub>3</sub>J, Ausziehen mit Ae., Verseifen mit nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (9 Std. erwärmen), Aufarbeiten u. 3std. Kochen mit alkoh. Anilin. (J. chem. Soc. [London] 1945. 749—51. Nov.) LEHWALD. 4050

E. J. Bourne und S. Peat, *Enzymatische Synthese und Abbau von Stärke*. 1. Mitt. Die Synthese von Amylopektin. Aus der bei der fraktionierten Fällung von Kartoffelsaft mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anfallenden I. Fraktion wird ein Q-Enzym isoliert, das allein keine Polysaccharidsynth. aus Glucose-1-phosphat (I) bewirken kann, wohl aber die durch das von HANES (C. 1941. I. 1300 u. C. 1941. I. 1968.) nach der gleichen Meth. isolierte P-Enzym bewirkte Synth. von Amylose (III) aus I dahingehend abzuändern vermag, daß durch zusätzliche 1.6-glycosid. Bindungen das verzweigt-kettige Amylopektin (II) entsteht. Das synth. II ist wasserlöslich, zeigt eine rote Jodstärke-Rk., ist nicht reduzierbar u. wird durch  $\beta$ -Amylase nur zu 46% in Maltose abgebaut (bei III entsteht 99%). Durch Methylierung u. Endgruppenbest. wird die Kettenlänge auf etwa 20 Glucoseeinheiten ermittelt. Als Zwischenprod. bei der Synth. von II wird eine Pseudoamylose angenommen, die auch aus etwa 20 untereinander  $\alpha$ -1.4-glycosid., unverzweigt gebundenen Glucoseeinheiten besteht. Die Abbaurrk. des Q-Enzyms sind unübersichtlich, da es z. B. auch III angreift u. ein Polysaccharid mit roter Jodstärkerk. bildet (vgl. auch nachst. Ref.).

Versuche: Isolierung des P-Enzyms (Phosphorylase): 1000 g Kartoffelstärke werden  $\frac{1}{2}$  Std. mit einer wss. Lsg. mit 0,5% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 0,4% Toluol extrahiert, durch Zentrifugieren geklärt, 15 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzugefügt, dann langsam mit einer totuol-gesätt., mit NH<sub>4</sub>OH neutralisierten Lsg. von 50 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/100 g W. bei 0° bis zu einer Konz. von 35 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/100 g Lsg. versetzt u. abzentrifugiert. — Isolierung des Q-Enzyms: 76 g Kartoffelsaft (wie vorst.) werden mit 20 cm<sup>3</sup> einer auf pH 5,1 gepufferten wss. Kaolinsuspension (Entfernung der Amylase) geschüttelt, abzentrifugiert, mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wie oben bis auf eine Konz. von 16,5 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gebracht u. die Fällung abzentrifugiert. Synthesen von II u. III aus I mit Q- u. P-Enzym s. Original. (J. chem. Soc. [London] 1945. 877—82. Dez. Birmingham, Univ., A. E. Hill's Labors.) LEHWALD. 4050

Edward J. Bourne, Alan Macey und Stanley Peat, *Enzymatische Synthese und Abbau von Stärke*. 2. Mitt. Die amylolytische Funktion des Q-Enzyms aus der Kartoffelstärke. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. des Q-Enzyms auf Amylose (I) wird ein amylolyt. Effekt durch Abnahme der Viscosität der Aufschlammung u. Umwandlung der blauen Jodstärkerk. in eine rote festgestellt. Da das Q-Enzym bisher nicht vollkommen rein erhalten werden konnte u. wahrscheinlich durch  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Amylase verunreinigt ist, werden vergleichende Unterss. mit möglichst reinen

Präpp. der 3 Enzyme durchgeführt, indem die bei der Amylyse auftretende Abnahme der Blaufärbung der Jodstärkerk. u. die Zunahme der im Hydrolysat auftretenden reduzierenden Verb. verfolgt u. in Beziehung gesetzt werden. Als Bezugseinheit für die reduzierenden Verb. wird eine scheinbare Maltosekonz. verwendet. Die graph. Darst. ergibt Kurvenzüge mit deutlichen Unterschieden. Bei  $\beta$ -Amylase besteht eine lineare, reproporionale Beziehung zwischen der Abnahme der Blaufärbung u. der Zunahme der scheinbaren Maltosekonz.; am Ende ist I zu 100% in Maltose umgewandelt. Bei  $\alpha$ -Amylase erfolgt eine stärkere Abnahme der Blaufärbung als Zunahme der scheinbaren Maltosekonz., der Endwert beträgt hier 40–50% Maltose. Dies beruht darauf, daß I überwiegend zu nichtfärbbaren u. mäßig reduzierenden Dextrinen abgebaut wird. Bei dem Q-Enzym geht die Blaufärbung in eine Rotfärbung über u. die scheinbare Maltosekonz. erreicht nur einen Endwert von 20% (bei einem Q-Enzym aus älteren Kartoffeln infolge der natürlichen Zunahme von  $\alpha$ -Amylase einen Endwert von 30–40%). Demzufolge dürften die reduzierenden Verb. im Hydrolysat auf Einw. von beigemengter  $\alpha$ -Amylase zurückgeführt werden. Die Vers. zeigen, daß das Q-Enzym eindeutig eine amylyt. Wrkg. besitzt u. es wird angenommen, daß es I in kleinere Einheiten spaltet (Pseudoamylose, vgl. vorst. Ref.) u. anschließend durch 1.6-glykosid. Bindungen in *Amylopektin* umwandelt. Eine Bestätigung dieser Eigenwrkg. ist die Inaktivierung der Q-Enzymlg. durch Vorbehandlung mit A. oder durch Erhitzen auf 55°, die Aktivität von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Amylase bleibt bei dieser Behandlung prakt. unverändert. (J. chem Soc. [London] 1945. 882–88. Dez.) LEHWALD. 4050

**M. Samec und M. Dermelj**, *Gründe für die Verschiedenheit der sauren Hydrolyse von Stärkesubstanzen*. Die saure Hydrolyse der aus Kartoffelstärke durch wiederholtes Erwärmen von Stärkekleister auf 120° u. Elektrodialyse bei 80° als aufeinanderfolgende Fraktionen erhaltenen *Amyloamylose* (I) u. *Erythroamylose* (II) wird durch Messung des Reduktionsvermögens u. der Drehung sowie durch Berechnung der als monomol. betrachteten Geschwindigkeitskonstanten als Funktion des Umsatzes bei 80° in 0,5 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. sowie bei 40° in 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verfolgt. Bei I nimmt die Hydrolysegeschwindigkeit mit fortschreitendem Abbau zu, bei II ist jedoch nach einer anfänglichen geringen Zunahme ein mehr oder weniger rascher Abfall zu beobachten. Die Unterschiede werden aus der verschied. Struktur von I u. II erklärt. Die geradlinige Struktur von I mit ausschließlich  $\alpha$ -1-4-Bindungen ermöglicht einen völligen Abbau, wobei die entstehende Maltose rascher hydrolysiert wird als die glucosid.  $\alpha$ -1-4-Bindungen von I; bei der verzweigten Struktur von II werden die Ketten zunächst bis zu den Verzweigungsstellen abgebaut, welche keine  $\alpha$ -1-4-Bindungen sind u. der Hydrolyse größeren Widerstand bieten. Wird durch Hydrolyse von II mit  $\beta$ -Amylase zunächst *Erythrogranulose* hergestellt, in welcher die Ketten bereits bis zu den Verzweigungsstellen abgebaut sind, so müssen bei anschließender saurer Hydrolyse zunächst die schwerer angreifbaren anomalen Bindungen aufgelöst werden. Mit fortschreitender Hydrolyse werden dabei mehr u. mehr in ihrer Struktur I-ähnliche Ketten freigelegt. Nach geringer Anfangsgeschwindigkeit resultiert hieraus ein stärkerer Anstieg der Geschwindigkeit mit Annäherung an diejenige der Hydrolyse von I. (Gazz. chim. ital. 72. 145–50. März 1942. Lubiana [Laibach], Univ., Chem. Inst.) REITZ. 4050

**R. E. Rundle und R. R. Baldwin**, *Die Konfiguration der Stärke und des Stärke-Jod-Komplexes*. 1. Mitt. *Der Dichroismus von fließenden Stärke-Jod-Lösungen*. Den Jod-Stärke-Komplex stellt man sich heute als ein spiralförmig gewundenes Stärkemol. vor, durch dessen Achse sich eine Kette von J<sub>2</sub>-Moll. zieht. In fließendem Zustand (App. s. Original) wurde nun als Bestätigung hierfür Dichroismus (= anisotropes Verh.) bei den nach SCHOCH (Cereal Chem. 18. [1941.] 121.) in Butanol fällbaren Fraktionen (I) sowohl von Mais- als auch von Kartoffelstärke festgestellt, u. zwar wurde Licht mit dem elektr. Vektor parallel zur Fließrichtung stärker absorbiert als solches mit dem Vektor n. zur Fließrichtung. Im Gegensatz hierzu zeigten die nicht durch Butanol fällbare Fraktion von SCHOCH sowie Glykogen-Jod u. Glutinreis kein anisotropes Verh., da diese nicht wie I gerad- sondern verzweigt-kettig in ihrer Mol.-Struktur sind. (J. Amer. chem. Soc. 65. 554–58. April 1943. Ames, Iowa, Agricult. Exp. Station.) LEHWALD. 4050

**R. E. Rundle und Dexter French**, *Die Konfiguration der Stärke und des Stärke-Jod-Komplexes*. 2. Mitt. *Optische Eigenschaften kristalliner Stärkefraktionen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die krist. Amylose (I) von SCHOCH (vgl. vorst. Ref.) ist opt. negativ u. wahrscheinlich uniaxial. Nach Beizen mit J<sub>2</sub> wird Licht mit dem Vektor parallel zu den Kristallblättchen schwach, solches mit dem Vektor n. zu den



Kristallen stark absorbiert. Wie die Unterss. der Butanol-Stärkefraktion von SCHOCH zeigen, sind diese wahrscheinlich Multimoll. von I. Zeichnungen für die verschied. möglichen Formen für Stärke werden angeführt. (J. Amer. chem. Soc. 65. 558—61. April 1943.)

LEHWALD. 4050

R. E. Rundle, Joseph F. Foster und R. R. Baldwin, *Über die Natur des Stärke-Jod-Komplexes*. (Vgl. C. 1945. I. 1374.) Auf Grund von Ergebnissen der potentiometr. u. spektrometr. Titration von Stärke u. ihrer Komponenten mit Jod wird die Rk. zwischen Amylose u. Jod gedeutet. Die Jodmoll. werden in der Amylosespirale durch Dipolkräfte festgehalten. Die Verb. sind keine festen Lsgg., sondern vielmehr wahre Verb., obwohl die Zus. der Verb. nur bei best. Jodkonz. konstant ist. Die Annahme erklärt gut die Änderung in der Stabilität u. Farbe der Amylose-Jod-Komplexe mit wechselnder Kettenlänge. Es werden auch andere blaue Jodkomplexe betrachtet. (J. Amer. chem. Soc. 66. 2116—20. Dez. 1944. Ames, Iowa, Iowa State Coll., Dep. of Chem.)

SCHÜTTE. 4050

H. N. Barham, E. S. Stickley und M. J. Caldwell, *Die Chlorierung der Stärke mit Phosphorpentachlorid*. PCl<sub>5</sub> wirkt auf Stärke (I) unter Substitution sowohl der OH-Gruppen als auch einiger C-gebundener H-Atome ein. Der Rk.-Verlauf hängt entscheidend vom Molverhältnis der Komponenten, der Temp.-Führung u. dem Druck ab. Dreistufiges Erhitzen von 4 g I (getrocknet) mit 560 g PCl<sub>5</sub> (mindestens je 15 Std. auf 100—105°, 24 Std. auf 125—135° u. 8 Std. auf 160—170°) bei 760 mm führte zur Bldg. von Pentachlorstärke (II), (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>)<sub>x</sub>, amorph, gelb bis orange-gelb, stabil gegen 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, chromatograph. nicht zerlegbar u. daneben von 108 cm<sup>3</sup> einer 2:3,1-Mischung von PCl<sub>3</sub> u. POCl<sub>3</sub>. Diese Rk. wird durch C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub> + 5 PCl<sub>5</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> + HCl + 2 PCl<sub>3</sub> + 3 POCl<sub>3</sub> beschrieben. Bei gleicher Temp.-Führung, aber kleineren PCl<sub>5</sub>:I-Verhältnissen oder Drucken sinkt das Molverhältnis von PCl<sub>3</sub> zu POCl<sub>3</sub> stark ab, es entstehen aus I niederchlorierte, instabile Prodd., die unter HCl-Abspaltung verharzen. Temp.-Erhöhung fördert die PCl<sub>5</sub>-Bldg. u. zugleich die Verkohlung von I. Bei niederen Temp., Drucken u. PCl<sub>5</sub>-Konz. (z. B. 60° u. 240 mm, 3 PCl<sub>5</sub> pro Glucoseeinheit) werden nur die OH-Gruppen angegriffen (keine PCl<sub>5</sub>-Bldg.). Kinet. Messungen zeigen, daß anfangs HCl um ein Mehrfaches rascher als POCl<sub>3</sub> entsteht. Folgender Rk.-Verlauf wird angenommen: (1)  $\text{>CH-}>\text{C(OH)} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{>CH-C(O)PCl}_4 + \text{HCl}$ ; (2)  $\text{>CH-C(O)PCl}_4 \rightarrow \text{>CH-C(Cl)} + \text{POCl}_3$  (langsam); (3)  $\text{>CH-C(Cl)} \rightarrow \text{>C=C} + \text{HCl}$ . Da Doppelbindungen im Glucosering instabil sind, bilden sich Kondensationsprodd., deren geringer Cl- u. P-Geh. (ca. 4 Cl/I P) auf Reste des 1. Zwischenprod. hinweist. Höhere PCl<sub>5</sub>-Konz. beschleunigen Rk. (1) u. drängen Rk. (3) zurück. — Vergleichende Chlorierungsverss. an Glucose, Saccharose u. Mannit ergaben, daß mehr als die den OH-Gruppen äquivalente Menge Cl durch PCl<sub>5</sub> bes. in solche Moll. eingeführt wird, die Brücken-O enthalten (z. B. Saccharose). Daraus schließen Vff., daß die beiden nicht an die Stelle der OH-Gruppen getretenen Cl-Atome von II an C<sub>(1)</sub>, C<sub>(4)</sub> bzw. C<sub>(6)</sub> stehen müssen. Da die FINKELSTEIN-Rk. von II (2st. Kochen mit 1n NaJ in Aceton) zu einem ungesätt. Trichlorid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (Doppelbindung wahrscheinlich semicycl.), führt, dürfte das vierte Cl an C<sub>(6)</sub> stehen. Ster. Modellbetrachtungen machen für das fünfte C die 1-Stellung wahrscheinlich. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1018—24. 18/6. 1946. Manhattan, Kan., Kansas State Coll., Dep. of Chem., Agric. Exp. Station.)

G. PRACEJUS. 4050

K. H. Meyer, *Die Chemie von Glykogen*. Zusammenfassung neuerer Arbeiten, bes. solcher aus der Schule des Verfassers. Beschrieben werden die physikal., chem. u. enzymchem. Methoden, mit denen Glykogen als eine (dem Amylopektin ähnliche) verzweigte Kette von Glucoseren erkannt wurde. (Advances Enzymol. 3. 109 bis 135. 1943. Genf, Univ., École de Chimie.)

HESSE. 4050

T. S. Lawton jr. und H. K. Nason, *Wirkung von ultraviolettem Licht auf Celluloseacetat und -nitrat*. Filme aus Celluloseacetat u. -nitrat wurden in Pyrexröhren, die mit Luft, O<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub> gefüllt waren, einer Bestrahlung durch eine UV-Lampe unterworfen, die fast nur Wellenlängen oberhalb 2800 Å ausstrahlte. Die Temp. während der Bestrahlung war 60°. Durch Viscositätsmessungen wurde der Abbau kontrolliert. Es ergab sich ein ziemlich starker Abbau in Luft u. O<sub>2</sub>. In N<sub>2</sub> war die Viscositätsabnahme sehr gering. Die Filme aus Cellulosenitrat wurden bes. im Anfang stärker abgebaut als die Acetatfilme. Mehrere Kurven u. Tabellen. Durch die Verss. wird die Annahme gestützt, daß der schädliche Einfl. der Bewetterung (für Cellulosederiv.) eine photochem. Oxydation ist. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 1128—30. Dez. 1944. Springfield, Mass., Monsanto Chem. Co.)

MÖHRING. 4050

**R. L. Tichenor**, *Photochemischer Abbau von Celluloseacetatbutyrat*. Vf. untersucht die Einfl. von UV-Licht auf Celluloseacetatbutyrat (13,1% Acetyl-, 36,5% Butyrylgruppen mit durchschnittlichem Mol.-Gew. 71000) in Abhängigkeit der Wellenlängen, der Temp. u. Bestrahlungsdauer u. ermittelt photolyt. Spaltung des Mol., was durch unterschiedliche Löslichkeit, geringere Viscosität sowie vermindertes Mol.-Gew. bestätigt wird. Wellen unterhalb 3500 Å sind nur wenig wirksam. Verunreinigungen (organ. u. anorgan.) mit Ausnahme von Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup> haben keinen wesentlichen Einfl. auf die Photolyse. Unters., bei denen das Material einmal 1 Jahr offen lagerte, zum anderen verschlossen im Dunkeln aufbewahrt wurde, bestätigen auf Grund der unterschiedlichen Viscosität (0,481 bzw. 1,48) die mit UV-Licht ermittelten Ergebnisse. Die unter den jeweiligen Versuchsbedingungen erhaltenen Werte sind tabellar. zusammengefaßt. (J. Polymer Sci. 1. 217—24. Mai 1946. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labors.) ANIKA. 4050

**M. Stacey**, *Die Art der Bindung der Aminosäure in ihren natürlich vorkommenden Derivaten*. In dem Übersichtsref. wird Aufbau u. Bindungsart von Chitosamin u. Chondrosamin kurz dargestellt u. auf die Beziehung zwischen Aminosäuren u. Anhydrozuckern hingewiesen. Es wird die Schwierigkeit der Konstruktiv-Ermittlung aufgezeigt. Endlich wird auf die Zus. der Blutgruppen A-Substanz, von Heparin u. Mucotinschwefelsäureverbb. eingegangen u. ihr bisher bekannter Aufbau geschildert. (Biochem. J. 40. IX—XI. 1946.) WOLFGANG ALBRECHT. 4050

**Antoinette Pirie**, *Mucotinschwefelsäure, Chondroitinschwefelsäure, Hyaluronsäure und Heparin*. In dem Übersichtsref. werden Vork., Gewinnung, Eigg. u. Bedeutung von Hyaluronsäure, Mucotinschwefelsäure, Chondroitinschwefelsäure u. Heparin zusammengestellt. (Biochem. J. 40. XI—XII. 1946.) WOLFGANG ALBRECHT. 4050

**Tadasi Yasuoka**, *Biochemische Untersuchungen an Kohlenhydraten*. 74. Mitt. *Colorimetrische Bestimmung geringer Mengen von Eiweißhexosamin*. (73. vgl. C. 1947. E. 1327.) Die colorimetr. Rk. mit EHRLICHS Reagens (Dimethylaminobenzaldehyd) auf eiweißgebundenes Hexosamin nach HAMASATO u. AKAKURA (J. Biochemistry [Tokyo] 34. [1941.] 159.) wird durch Zusatz von Na-Acetat modifiziert. Dadurch läßt sich die untere Nachweisgrenze, unabhängig von der Natur der Eiweißkörper, auf 100  $\gamma$  Protein-Hexosamin herabsetzen. (Tohoku J. exp. Med. 46. 260—62. 20/1. 1944. Sapporo, Hokkaido Imp. Univ., Med.-Chem. Inst. [Orig.: engl.]) KLINGMÜLLER. 4070

**Haruto Haneda, Takeo Sinokawa und Tadasi Yasuoka**, *Biochemische Untersuchungen an Kohlenhydraten*. 75. Mitt. *Kohlenhydratgehalt wichtiger Phosphoproteine*. (74. vgl. vorst. Ref.) Die Phosphoproteine der Fischeier (= Ichthuline) werden auf ihren Kohlenhydratgeh. neu untersucht, wodurch sich folgende neue Werte ergeben: *Lachsichthulin*: 15,96% N; 0,623% P; 0,66% Galaktose (I) u. 1,04% Hexosamin (II). — *Alaska-Kabeljau-Ichthulin*: 15,96% N; 0,581% P; 0,93% I u. 1,43% II. — *Alaska-Pollak-Ichthulin*: 15,59% N; 0,256% P; 0,69% I u. 0,61% II. — *Hering-Ichthulin*: 13,94% N, 0,045% P; 0,70% I u. 0,56% II. (Tohoku J. exp. Med. 46. 263—67. 20/1. 1944. [Orig.: engl.]) KLINGMÜLLER. 4070

**Katuhiko Sasaki**, *Biochemische Untersuchungen an Kohlenhydraten*. 76. Mitt. *Tendomucoïd „ $\alpha$ “ und „ $\beta$ “*. (75. vgl. vorst. Ref.) *Tendomucoïd  $\alpha$*  wird durch 2 Tage langes Schütteln von zerschnittener Bullensehne mit physiol. NaCl extrahiert. Weitere Extraktion des Rückstandes mit Kalkwasser (pH 9,5) ergibt *Tendomucoïd  $\beta$* .  $\alpha$  u.  $\beta$  werden geklärt u. durch Umfällen u. Neulösen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, A. usw. auf die Pseudomucoide aufgearbeitet. Durch Abspaltung von Chondroitinschwefelsäure aus  $\beta$  erhält man eine Substanz, die sich in Zus., spezif. Drehung, Farb- u. Fällungsrrk. wie  $\alpha$  verhält. —  $\alpha$  ist ein Komplex aus Acetylglucosamin, Galaktose u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 10:11:12. —  $\beta$  besteht aus  $\alpha$  + Chondroitinschwefelsäure. (Tohoku J. exp. Med. 48. 307—15. 25/2. 1945. [Orig.: engl.]) KLINGMÜLLER. 4070

**Catherine F. C. MacPherson und Michael Heidelberger**, *Denaturiertes Eialbumin*. 1. Mitt. *Darstellung und Reinigung von auf verschiedenen Wegen denaturiertem kristallinem Eialbumin*. Zur Best. der Unterschiede zwischen Eialbumin (I) u. denaturiertem I (II) wurde I nach KEWICK u. CANNAN (Biochem. J. 30. [1926.] 232.), anschließende mehrfache Rekrystallisation u. Dialyse der lufttrockenen Substanz gegen W. bei 0—5° bis zur Beendigung der Sulfatfällung dargestellt. Später wurde gefunden, daß I aus einer salzfreien Lsg. durch Stehen am isoelekt. Punkt bei 37° von II getrennt werden konnte. Die Säuredenaturierung in maximaler Aus-



beute von 96% erfolgte nach Einstellen einer 2,4%ig. Lsg. von I mit 0,1 n HCl auf  $p_H$  1,96 in 49 Std. bei 25° (weitere Ergebnisse unter veränderten Bedingungen s. Orig.) u. Fälln am isoelekt. Punkt durch Zufügen der Lsg. zu einem Acetatspuffer ( $p_H$  5) + wenig 0,1 n Alkali + wenig Saponin. Hydrolyse trat hierbei nur zu weniger als 0,1% ein. Unters. der Denaturierungsgeschwindigkeit ergab kein klares Bild über die Rk.-Ordnung; bis zu 50%ig. Umwandlung zeigte der gegen die Zeit aufgetragene  $\log [I]$  oder  $1/\log [I]$  eine gerade Linie. Die Alkalidenaturierung erfolgte maximal zu 89% nach Alkalisieren einer 2,4%ig. I-Lsg. mit 0,04 n NaOH in 43 Std. bei 25°, wobei 0,1 bis über 1% Hydrolyse stattfand. Es gelang nicht, durch Zusatz von Trichloressigsäure (III) die beim Neutralpunkt einsetzende Hydrolyse zu unterbinden. Die Denaturierung von I gelang ferner durch weniger als 1 std. Erhitzen bei  $p_H$  6,8—7,3 auf 70—100° nahezu quantitativ. Die Reinigung von II erfolgte durch Verdünnen mit W. (Konz. an NaCl unter 0,01 mol. nach Neutralisierung), Einstellen auf den isoelekt. Punkt u. Zentrifugieren bei 0°. Die Aufbewahrung von II erfolgt zweckmäßig in Lsg. von  $p_H$  7,5 bei 0° mit wenig Toluol als Stabilisator. Alkali-II wurde bei Raumtemp. trübe, Säure-II blieb im allg. klar. II ändert seine gelartige Erscheinungsform, wenn es in stärkerer Salz-Lsg. als 0,02 n steht oder wenn es länger als 16 Std. am isoelekt. Punkt belassen wird. Alkali-II ist etwas weniger empfindlich gegenüber Salz. Bei Auflösen von Säure-II bei  $p_H$  3 bis 4 u. Stehen bei  $p_H$  7—8 wurde nach isoelekt. Fällung bis zu 2% I gefunden; Wiederholung des Prozesses an der gleichen II-Lsg. ergab kein weiteres I. Bei Denaturierung von I mit III, Wiederauflösen u. isoelekt. Fällung entstand bis zu 10% I. (J. Amer. chem. Soc. 67. 574—77. 5/4. 1945. New York, N. Y., Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, Dep. of Biochem. and Med., and Presbyterian Hosp.)

LEHWALD. 4070

Catherine F. C. MacPherson, Michael Heidelberger und Dan H. Moore, *Denaturiertes Eialbumin*. 2. Mitt. *Viscosität, Partikelgewicht und elektrophoretische Beweglichkeit von kristallinem auf verschiedenen Wegen denaturiertem Eialbumin*. (1. vgl. vorst. Ref.) Durch Viscositätsmessungen bei der Alterung von säure-, alkali- u. hitzedenaturierten Eialbuminlsgg. (I, II bzw. III) wurde festgestellt, daß bei I die Viscosität abnimmt, am stärksten in den ersten Wochen. Bei erneuter 16std. Fällung frischer I-Lsg. bei 0—5° am isoelekt. Punkt tritt keine Änderung der Viscosität ein, bei 3tägiger isoelekt. Fällung entstand dagegen eine opalescente, stark salzempfindliche neutrale Lsg. hoher Viscosität. Demgegenüber hat eine 3tägige isoelekt. Fällung nach Einsetzen der Alterung keinen Einfl. mehr. Die Salzempfindlichkeit ist bei Lsgg. großer Viscosität stärker als bei flüssigeren Lsgg., Salzlgg. bewirken eine Zunahme der Viscosität u. der Opalescenz. Die Viscosität von „normalhergestellten“ (d. h. unter Bedingungen, unter denen die geringste Zusammenballung stattfindet) II-Lsgg. ist verhältnismäßig klein und ändert sich bei der Alterung nur wenig. Durch langes Stehen am isoelekt. Punkt wird auch hier eine verstärkte Viscosität u. Opalescenz festgestellt. Analog verhält sich III, längeres Stehen am isoelekt. Punkt wirkt sich aber nicht auf die Viscosität aus. Elektrophoret. Messungen der Beweglichkeit der Kolloidteilchen in gealterten Lsgg. bei  $p_H$  7,5 ergaben keine wesentlichen Unterschiede zu frischen Lösungen. Bei Unters. der Sedimentation oder Diffusion mit der SVEDBERG-Zentrifuge wurden Werte von 5—20 Mol./Partikel gefunden. Die Abnahme der Viscosität der normalhergestellten Lsgg. wird auf Auflösung der Zusammenballungen zurückgeführt, die vor allem in der ersten Zeit der Alterung stattfindet. — Die Viscositätsmessungen erfolgten mit dem OSWALD-Viscosimeter an stabilisierten dialysierten Lsgg.; bei auf gleichem Wege hergestellten denaturierten Albuminen ist die Viscosität linear abhängig von der Konzentration. — Elektrophoresis erfolgte in der TISELIUS-App. nach LONGSWORTH (vgl. C. 1939. I. 3036.); als Medium diente ein 0,02 mol. Phosphatpuffer von  $p_H$  7,5; Konz. ca. 0,5%; Feldstärke 8,9 Volt/cm. — Die Diffusionsmessungen wurden in der TISELIUS-App. mit PHILPOT-SVENSSON-Zylinderlinsen nach LONGSWORTH (l. c.) bei 1,2 u. 5° durchgeführt. — Sedimentationsverss. erfolgten in der SVEDBERG-Zentrifuge in 0,5 mol. Phosphatpuffer bei  $p_H$  7,9 (Einzelheiten der Messungen s. Orig.). (J. Amer. chem. Soc. 67. 578—85. 5/4. 1945.)

LEHWALD. 4070

Catherine F. C. MacPherson und Michael Heidelberger, *Denaturiertes Eialbumin*. 3. Mitt. *Quantitative immunochemische Untersuchungen an kristallinem auf verschiedenen Wegen denaturiertem Eialbumin*. (2. vgl. vorst. Ref.) Serolog. Unters. zwischen dem in der vorst. Mitt. dargestellten säure- (I), alkali- (II) u. hitzedenaturierten Eialbumin (III) u. homologen Antiseren ergaben, daß das Verhältnis

von Antikörper-N/I-N in den spezif. Ndd. niedriger ist als das von Anti-(IV)/Eialbumin-N, soweit ein Überschuß von Antikörpern vorhanden ist. Aus gealtertem u. zusammengeballtem I wurde bei Antigenüberschuß mehr N ausgeschieden als bei normalem (betrifft des Ausdrucks „normal“ s. vorst. Ref.). Präpp. von II fällten weniger N-haltiges Material aus Anti-I-Serum bei Antigenüberschuß als homologes Antigen. Demzufolge ist das Verhältnis von Antikörper-N/II-N größer (6—10) als bei I (2—3). III ähnelt in seinem Verb. I u. einem durch längeres Stehen am isoelekt. Punkt denaturierten Eialbumin II. Analog ist etwa das Verb. in Anti-II-Serum. Hier ist das Verhältnis von Antikörper-N/II-N am niedrigsten, bei Verwendung von I oder III am größten. Bei Kreuzrkk. der verschied. Präpp. mit IV-Seren zeigten gealtertes I u. III nur geringe Rkk., während die von II vom Kolloidzustand u. von den Abbaureinigungen abhängig sind: großkolloides gealtertes II fällt mehr, bei längerer Alterung infolge abnehmender Zusammenballung weniger. Es verhalten sich also alle Eiweiße im Gebiet des Antikörperüberschusses annähernd gleich, bei Antigenüberschuß aber verschieden. (J. Amer. chem. Soc. 67. 585—91. 5/4. 1945.) LEHWALD. 4070

**Paul Harvir und Maurice Rangier, *Chemische Charakteristika des Bence-Jones-Albumins.*** Das BENCE-JONES-Albumin (I) kann aus dem Urin von Krebskranken mit HCl abgetrennt werden. In einer neutralisierten Essigsäure-Lsg. wird I durch Zusatz von NaCl gefällt u. geht beim Erwärmen reversibel in Lösung. Bei der 6 std. Hydrolyse mit 10%ig. HCl in der Wärme wird kein H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgespalten, das Hydrolysat enthält auch keine reduzierbaren Zucker. Demzufolge sind in I keine prosthet. Gruppen vorhanden. Das Glucose: N-Verhältnis beträgt 0,07, der S-Geh. 1,5%. I ist also weder eine Albumose noch ein Globulin. Diskussion der möglichen Entstehung im Körper. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 216. 131—33. Jan./Juni 1943.) LEHWALD. 4070

**K. C. A. Pankhurst und R. C. M. Smith, *Die Adsorption von Paraffinkettensalzen an Proteinen.*** 2. Mitt. *Der Einfluß von Elektrolyten und p<sub>H</sub> auf die Trennung des Gelatine-Dodecylsulfat-Komplexes aus wäßrigen Lösungen.* (1. vgl. C. 1945. II. 1159.) Nach der l. c. beschriebenen Meth. wurde die Abhängigkeit der Bldg. u. Trennung der Komplexe aus Gelatine (I) u. Dodecyl-Na-Sulfat (II) vom p<sub>H</sub>-Wert (2,5—2,8, 5,3—5,5, 8,8—9,3 u. 10,2—10,6) u. von der Art u. Menge des zugesetzten Elektrolyten (Chloride von Li, Na, K u. NH<sub>4</sub> u. Bromid, Jodid u. Nitrat von NH<sub>4</sub>) in wss. Lsg. untersucht. Die Kurven (Abhängigkeit der in dem I + II-Gemisch bestimmbaren II-Menge von der zugesetzten II-Menge) zeigen unter den einzelnen Vers.-Bedingungen einen stark verschied. Verlauf, jedoch mit je einem Minimum (die Bldg. von 2 Phasen durch die Trennung der Komplexe ist am Minimum am stärksten). Die Lage des Minimums ist für die Chloride stets die gleiche; die Abweichung von der theoret. zu erwartenden Geraden steigt in der Reihenfolge Li, Na, NH<sub>4</sub>, K an. Die Wirksamkeit der Anionen nimmt in der Reihenfolge J, NO<sub>3</sub>, Br, Cl zu (d. h. Cl<sup>-</sup>-Ionen wirken am stärksten ausfallend). Die Neigung zur Bldg. von 2 Phasen steigt mit fallendem p<sub>H</sub> an (oberhalb p<sub>H</sub> 4 erfolgt bei Abwesenheit von Elektrolyt keine Trennung). Die Erscheinungen werden auf eine spezif. Adsorption der Ionen zurückgeführt. (Trans. Faraday Soc. 41. 630—37. Okt. 1945. Warley, Essex, Selo Works, Ilford Ltd., Res. Labor.) FUCHS. 4070

**Richard S. Bear, *Röntgenuntersuchungen an Proteinfasern.*** 2. Mitt. *Federstiel, Stachelspitze des Stachelschweines und Muschelmuskel.* (1. vgl. C. 1945. II. 1033; vgl. auch C. 1946. I. 594.) Röntgenunters. an kleinen Winkeln bei Federn u. Stachelkeratinen sowie Muschelmuskel geben zwei prinzipielle Arten von großen Zwischenräumen. Einer wiederholt sich entlang der Faserachse u. der andere liegt quer dazu. Die Werte sind 95 u. 34 Å für Federn, 198 u. 83 Å für Stachel u. 725 u. 325 Å für Muschelmuskeln. Das Keratin u. die Muschelmuskelfasern zeigen in ihren weitwinkligen Beugungen Phänomene, die darauf hinweisen, daß die Diffusion kurz entfernter Stellen in Wirklichkeit Anhäufungen von höherer Beugungsordnung sind. Es wird stark angenommen, daß die komplexfasrigen Proteine lokale Regionen zweier oder mehrerer Arten besitzen, die im Grad der krist. oder quasi-krist. Ordnung differieren. (J. Amer. chem. Soc. 66. 2043—50. Dez. 1944. Cambridge, Mass., Mass. Inst. of Techn., Dep. of Biol. and Biol. Eng.) SCHÜTTE. 4070

**Joseph F. Foster und Dexter French, *Die partiellen spezifischen Volumina von Zein und Gliadin.*** Es wird eine dilatometr. Technik zur Best. partieller spezif. Voll. beschrieben, die bes. für Prolamine geeignet ist u. bei der die Verdampfungsfehler auf ein Minimum red. werden. Für Zein wird ein partielles spezif. Vol. von 0,776, für Gliadin von 0,724 gemessen. Ersteres ist unabhängig von der A.-Konz. zwischen



52 u. 73%. Die App. kann nur für organ. Lösungsm. verwendet werden. (J. Amer. chem. Soc. 67. 687—88. 5/4. 1945. Boston, Mass., Harvard Med. School, Dep. of Phys. Chem.) LEHWALD. 4070

**Augustin Boutaric und Simone Fabry**, *Physikalisch-chemische Untersuchung kolloidaler Lösungen von Gluten*. Es wird das Verh. von wss. Lsgg. des *Glutens* (I) in Konz. von  $5-20 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$  hinsichtlich Viscosität, opt. Dichte (520 m $\mu$ ), Oberflächenspannung u. Elektrolyteinfl. untersucht. I zeigt hierbei die Eig. eines negativ geladenen hydrophilen Sphärokolloids. (Bull. Soc. Chim. biol. 27. 631—37. Okt./Dez. 1945. Dijon, Fac. des Sci., Labor. de Chim.-Phys.)

LAFFERENZ. 4070

**B. Jirgensons**, *Hitzenaturierung des Caseins*. Casein (I) (nach HAMMARSTEN) wurde trocken auf verschied. Temp. zwischen 80 u. 130° erhitzt. Die Löslichkeit des denaturierten I in verschied. Lösungsm. (0,01 n u. 0,1 n NaOH, 10%ig. Essigsäure, 10%ig. Milchsäure, konz. Ameisensäure, 0,05n HCl, 6 mol. Harnstoff u. 4n KCNS) wurde qualitativ best. u. die Viscosität der Lsgg. von denaturiertem I gemessen. Die Lsgg. von denaturiertem I sind viscoser als die von nativem I; die Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität wurde bestimmt. Vf. schließt aus seinen Ergebnissen, daß bei der Hitzenaturierung, wie bei der Desaminierung die corpuskularen I-Moll. aufgelockert u. in faserige Teilchen verwandelt werden. (J. makromolekulare Chem. [3] 2. 25—30. Dez. 1944. Riga, Lettland. Univ., Analyt. Labor.) NEHRING. 4070

**L. Reiner, Dan H. Moore, E. H. Lang und Milton Green**, *Elektrophoretische Komponenten des Globins*. In verschied. Globinfraktionen, die sich durch ihre Löslichkeit unterscheiden, wurden dieselben zwei elektrophoret. Komponenten aufgefunden. Die Lsg. des nativen Globins ergab nach der „TISELIUS-Meth.“ etwa 40% einer „langsamen“ u. 60% einer „schnellen“ Komponente, die isoliert u. untersucht wurden. Sie unterscheiden sich in ihrer Wasserstoff-Dissoziationskurve, den Absorptionsspektren u. im S-Gehalt. (J. biol. Chemistry 146. 583—87. Dez. 1942. New York, N. Y., Columbia Univ.) HEYNS. 4070

**Wolfgang Pauli und Walther Schwarzscher**, *Elektrochemisch-konstitutive Beziehungen beim Hämoglobin*. Aus der maximalen Protonaufnahme (aus HCl) bzw. -abgabe (an NaOH) wird die maximale Ladungszahl von Oxyhämoglobin, das durch Elektrolyse leicht bis zur Leitfähigkeit dest. W. gereinigt werden kann, mit 108 positiven bzw. 87 negativen Ladungen je Teilchen ermittelt. Die Viscositätskurve bei wachsendem Säure- oder Laugezusatz zeigt zunächst sanften, dann plötzlich steilen Anstieg bis zum Maximum, um dann steil abzufallen. Sie entspricht im ersten Teil der wachsenden elektr. Aufladung des Hämoglobins (Hb.), verbunden mit gesteigerter Hydratation; das Absinken wird als Folge der zunehmenden Inaktivierung der Genenien im Säure- oder Laugenüberschuß gedeutet (intraion. Desaggregationseffekt). Letzterer ist beim positiven Hb.-Ion stärker u. setzt bei niedrigerem Schwellenwert der Aufladung ein als beim negativen Hb.-Ion (Ladungszahl  $\sim 26$  gegen  $\sim 47$ ). Da die Viscositätskurven von K- u. Li-Hb. gleich sind, wird auf gleiche Gestalt, Hydratation u. Grenzbeweglichkeit der negativen Hb.-Ionen geschlossen. (Helv. chim. Acta 28. 645—62. 15/6. 1945. Zürich, Univ., Chem. Inst.) HANSON. 4070

**Claude Liebecq**, *Spektrophotometrische Eigenschaften des Barkanschen Pseudohämoglobins*. Pseudohämoglobin, nach der BARKANSCHEN Vorschrift hergestellt, besitzt eine Bande im UV bei 270 m $\mu$  u. im Sichtbaren bei 610 m $\mu$ . Das CO-Deriv. hat die letztere bei 620 u. das Pseudomethämoglobin bei 590 m $\mu$ . (Arch. int. Physiol. 53. 104—16. Febr. 1943. Lüttich, Inst. Leon Frédéricq, Chim. Physiol.) JUNG. 4070

**C.-T. Baudouy**, *Über die Fixierung von Formol durch Skleroproteine*. Mit Formol behandeltes Elastin zeigt veränderte physikal.-chem. Eigenschaften. So verschiebt sich die Temp. für den unter Verkürzung der Faser stattfindenden Übergang aus dem halbkrist. in den amorphen Zustand von 62 auf 78°, u. bei der Streckung durch Abkühlen kann die ursprüngliche Länge wieder erreicht werden, was bei der unbehandelten Faser nicht möglich ist. Ebenso wird die Resistenz gegenüber proteolyt. Enzymen aufgehoben. — Der Grad der Veränderungen steht im Zusammenhang mit Einwirkungsdauer bzw. der absorbierten Menge. Optimale Bedingungen liegen bei p<sub>H</sub> 8 u. 100°. — Die Fixierung kann offenbar auf zwei Arten vor sich gehen, denn eine erhebliche Menge läßt sich durch Dest. aus schwefelsaurer Lsg. nicht wieder in Freiheit setzen. Auch die Form der Absorptionskurve deutet darauf hin; die „labile“

Absorption durchläuft ein Maximum in den ersten Std., während die „feste“ ständig steigt. Letztere könnte ihre Ursache in einer Ringschlußrk. des Tryptophans oder Histidins haben. (Bull. Soc. Chim. biol. 24. 251—55. Juli/Sept. 1942.)

G. ANDERS. 4070

Cecil E. Hall, Marie A. Jakus, Francis O. Schmitt, *Elektronenmikroskopische Untersuchung von Kollagen*. Die Kollagenfasern erscheinen unter dem Elektronenmikroskop charakter. quergestreift, undurchsichtige u. durchsichtige Bänder sind über die Faser verteilt. Der Abstand zwischen den Bändern hängt von der Faser ab u. beträgt zwischen 902 u. 522 Å. Die früher (vgl. BEAR, C. 1943. I. 2289.) röntgenspektroskop. festgestellten Perioden von 604 Å scheinen ebenso wie die mit dem Elektronenmikroskop ermittelten durch Struktur u. Anlage der Kollagenmoll. in der Faser bedingt zu sein. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1234. Mai 1942. Cambridge, Mass., Inst. of Techn., Dep. of Biol. and Public Health.)

LEHWALD. 4070

Jacqueline Thaureaux, *Thermische Umwandlung und Löslichkeit von Kollagenen*. Vf. findet, daß die Löslichkeitseigg. einiger Kollagene (I) unter der Einw. von *Trypsin* (II) verändert werden. Ichtyokoll (vom Stör), Rinder- u. Pferdesehnen, die mehrere Tage mit 0,25%ig. Lsg. von *Pankreatin* bei 37° u. pH 7,8 behandelt wurden, gehen in W. suspendiert nach Erwärmen auf ihre Umwandlungstemp. (52° bzw. 68°) mehr oder weniger schnell in Lsg., während unbehandelte Proben ungelöst bleiben. Vf. nimmt an, daß durch II diejenigen Bindungen, welche die Polypeptidketten des I vernetzen, gelöst werden, worauf nach therm. Aufhebung der krist. Ordnung I in Lsg. gehen. (Bull. Soc. Chim. biol. 27. 493—95. Okt./Dez. 1945.)

LAFFERENZ. 4070

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

S. Edlbacher, *Die chemodynamische Leistung der Zelle*. Vf. unterscheidet als Leistung der Zelle chem., physikochem. u. mechan. Arbeit, wobei ein cycl. Reaktionsablauf von Ungleichgewicht → Gleichgewicht + Energie angenommen wird. Es werden drei für die Chemodynamik charakterist. Vorgänge diskutiert: der abgestufte Abbau von Nährsubstraten im Citronensäurecyclus, umkehrbare Oxydo-Reduktionsvorgänge bei Enzymrkk., Verzahnung dieser Cyclen u. ihre gegenseitige Beeinflussung am Beispiel der Harnstoffbildung. (Schweiz. med. Wschr. 74. 251—55. 11/3. 1944. Basel, Schweiz, Univ., Physiol. Inst.)

LENSCHAU. 4150

A. Marshak, *Einbau von <sup>32</sup>P in Zellkerne*. Es wird eine Meth. zur Isolierung von Zellkernen aus Säugetiergewebe beschrieben, mit der in vivo an Ratten u. Mäusen der Einbau von radioakt. <sup>32</sup>P (I) (als Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> gegeben) in die Zellkerne von n. Leber- u. Lebertumorgewebe untersucht wird. Es zeigt sich, daß die Nuclei des Tumorgewebes mehr I aufnehmen als die der Leberzellen. Es wird gezeigt, daß letzteres durch die höhere mitot. Aktivität der Tumorzellen bedingt ist. I erscheint (1 Std. bis 5 Tage nach Verabreichung) bei n. Leberzellen zu 60—70%, bei Tumorzellen dagegen zu 90—95% in der *Nucleoproteinfraktion* (II). Die spezif. Aktivitäten von II, Lipiden u. säurelös. Fraktionen von Lebertumornuclei werden verglichen. Aus der Geschwindigkeit der I-Aufnahme ergibt sich, daß etwa alle 27 Std. ein neuer Lymphomanucleus aufgebaut ist. Dieses stimmt mit der beobachteten Wachstumsgeschwindigkeit des Tumors überein. In dem Lymphomanucleus werden etwa 7 · 10<sup>4</sup> Moll. *Tetranucleotid* pro Sek. aufgebaut. Röntgenbestrahlung ändert die I-Verteilung in den Tumorzellen, da die Zahl der Mitosen verringert ist. Die I-Konz. im Kern steigt kurz nach der Bestrahlung merklich an u. die I-Konz. im Cytoplasma sinkt nach der Bestrahlung ab. Es findet eine ständige Synth. von II in den Kernen der Zellen, die sich nicht teilen, statt. (J. gen. Physiol. 25. 275—91. April 1941. Berkeley, Univ. of Calif., Radiation Labor.)

LAFFERENZ. 4150

Marc Meitès, *Wirkung des Benzolwassers auf Pflanzenzellen. Anwendung der Benzolentfettung bei der Mitochondrientechnik nach Regaud*. Zwiebeln von *Allium sativum* wurden der Keimung in W. überlassen u. nach 8—10 Tagen die Wurzeln 1 Std. lang in Benzollsg. (gesättigt, Halb- u. Viertelsättigung) gehalten, nachher gewaschen u. wieder in das Anfangsmilieu zurückgebracht. Die Meristeme wurden fixiert u. nach der Technik IV von REGAUD gefärbt. Benzol red. (etwa um 1/3) die optimale Dauer der Postchromisation, die Vacuolisierung ist verstärkt, dann tritt



Plasmolyse auf u. das Cytoplasma ist granuliert. Die ruhenden Kerne unterliegen auch in großen Dosen nicht der pyknot. Degeneration. Die Bilder der Kinese zeigen reine mitosehemmende Wrkg. nach Art von Naphthalin, Acenaphthen, Colchicin. Die verringerte Siderophilie des Cytoplasmas, die Red. der Postchromisationszeit zeigt, daß Benzol einen Teil des Lipido-Proteidkomplexes durch einen Entfettungsvorgang zerstört. Zur Vermeidung jeder cytolog. Alteration wurden die Wurzelmeristeme 6 Tage in Formol fixiert, dann durch 1 Std. u. 30 Min. in Benzolwasser übertragen, das 2 mal erneuert wurde, dann in eine Bichromatlösung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 225—26. 1943. Montpellier, Fac. de méd., Labor. d'histol.)

LANGECKER. 4150

**C. V. Krishna Iyengar**, *Reversible lineare Veränderungen in Pflanzengewebe und ihre Bedeutung*. Die Stimulierung oder Depression, die durch Veränderung der intracellulären CO<sub>2</sub>-Konz. hervorgerufen wird, die Veränderung des pH des Protoplasten u. die Streckung u. das Schrumpfen des Protoplasmas, die nachfolgende Veränderung der Struktur, Permeabilität u. des Binnendruckes sind wahrscheinlich die Stadien der linearen u. volumetr. Änderungen, die diesen Mechanismus oder die „vitale Kraft“ einer lebenden Zelle bilden. (Proc. nat. Inst. Sci. India 12. 267—75. Juni 1946. Mysore, Univ., Dep. of Bot.)

KIMMERLE. 4150

**P. Gavaudan, H. Poussel und M. Dodé**, *Vergleich der mitosehemmenden Kraft von aromatischen Verbindungen als eine Funktion der thermodynamischen Aktivität ihrer Lösungen*. Für die untersuchten KW-stoffe  $\alpha$ -Naphthylamin, Naphthalin,  $\alpha$ -Methylnaphthalin,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Chlornaphthalin, Brom- u. Jodnaphthalin, Bzl., Chlorbenzol, Äthylbenzoat, Nitrobenzol, Anilin (I), Phenol (II), Colchicin (III) u. Hexanitrodiphenylamin (IV), die eine mitosehemmende Wrkg. besitzen, unterscheidet sich die thermodynam. Aktivität nur wenig. Die akt. Konz. liegen von  $5 \cdot 10^{-6}$  bis  $6400 \cdot 10^{-6}$  Mol. Die Verb. wirken hauptsächlich nur durch physikal. Mechanismen, wie indifferente Narkotica. I, II, III u. IV zeigen aber eine andere Wrkg.-Richtung, die wahrscheinlich chem. Natur ist. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 138. 267—68. Mai 1944. Paris, Station d'essais du Bouchet, Labor. biolog. cellul.)

KIMMERLE. 4150

**E. Stedman und Ellen Stedman**, *Die Natur der basischen Proteine von Lachs-Zellkernen und ihre Beziehung zur chemischen Zusammensetzung der Chromosomen*. (Vgl. C. 1944. I. 159.) Während die Spermaköpfe des Lachses als einzigen bas. Bestandteil Salmin enthalten, haben Vff. als bas. Proteine der Zellkerne von Lachs-Erythrocyten u. -leber Histone isoliert. Hieraus ergibt sich, daß Protamine oder Histone nicht den Proteinanteil der Chromosomen ausmachen können, da sie sonst in den Kernen der somat. u. vegetativen Zellen ident. sein müßten. Als Hauptbestandteil der Chromosomen nehmen Vff. ein saures Protein, „Chromosomin“, an. (Biochem. J. 38. XXVI. 1944.)

NEHRING. 4150

**P.-J. Gineste**, *Über einige Reaktionen der Melanocyten der isolierten Fischschuppe*. Vers. an frisch abgetrennten Fischschuppen von Cyprinus Carpio u. Barbus Conchanius, die in einem Uhrglas mit Aquariumwasser gehalten wurden. Künstliche Belichtung sowie Sonnenlicht oder UV führten zu keinen Veränderungen. Adrenalin (in Konz. von  $10^{-6}$ — $10^{-4}$ ) führt rasch zur Kontraktion, der Extrakt des Zwischenhinterlappens der Hypophyse ( $10^{-5}$  bis  $10^{-3}$ ) zu einer völligen Expansion; Thyroxin ( $10^{-3}$ ), Follikulin u. auch Histamin ( $10^{-3}$ ) sind ohne Einfl., Ephedrin ( $10^{-4}$ ) führt zu einer geringen Retraktion, Ergotamin ( $10^{-5}$ ) Yohimbin (in gleicher Konz.), Prosympal ( $10^{-3}$ ), ein synthet. Sympathicolyticum, führten zu einem Entfalten der Melanocyten. Acetylcholin ( $10^{-3}$ ), Doryl ( $10^{-4}$ ), Vagotonin ( $10^{-2}$ ) sind ohne Einfl., Chloroformwasser u. das Hydrochlorid von Papaverin ( $10^{-4}$ — $10^{-3}$ ) führen zur Entfaltung der Melanocyten. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 519. 1943. Fac. de méd., Labor. d'histolog. et d'embryolog.)

LANGECKER. 4150

**E. N. Willmer**, *Kohlenhydratstoffwechsel von Hühnchenfibroblasten in vitro*. Bei Unters. des Kohlenhydratstoffwechsels von Fibroblasten in TYRODE-Plasma(I)- u. Embryogewebeextrakt-Plasma(II)-Konz. von 15—40% zeigen I. Kulturen von Osteoblasten aus dem Stirnknochen von 16 Tage alten Hühnchenembryos nach ihrer 4. Auspflanzung in vitro während der ersten 4 Tage im I-Medium: Konstant bleibendes Geh. an Nucleinproteinphosphor (III); Mikrobest. nach veränderter Meth. von BERENBLUM), anfänglich geringen, dann zunehmend steigendes Glucose (IV)-Verbrauch, konstante, doch leicht fallende Milchsäure(V)-Bldg., stetig u. rasch ansteigendes Verhältnis des IV-Verbrauchs: III-Geh.; langsam u. stetig fallendes, doch bedeutend höher als im II-Medium bleibendes Verhältnis von V-Bldg.:

III-Geh.; schnelles Sinken des V-Bldg.: IV-Verbrauch-Verhältnisses von 1,6 auf 0,26 u. begrenzte Zellbewegung bei mehr kompakt bleibender Kultur; im II-Medium: III-Anstieg (begrenzt abhängig von II-Konz.), anfangs starken, später schnell sinkenden IV-Verbrauch unter das für das I-Medium charakterist. Niveau, erst hohe, dann rasch auf niedere Werte fallende V-Bldg.; anfänglich schnell, dann sehr langsam fallendes Verhältnis IV-Verbrauch: III-Geh. u. V-Bldg.: III-Geh., allmähliches Absinken von 0,46 auf 0,43 des V-Bldg.: IV-Verbrauch-Verhältnisses; rasche Zellbewegung u. „Lebensraum“-Beschaffung; 2. frische Hühnerherzauspflanzungen unter gleichen Bedingungen im I-Medium fortschreitenden Abfall an III, der im II-Medium nach kurzem Sinken ansteigt (Wrkg. proportional der II-Konz.), zunächst erhöhte, dann sich vermindernde, konstant werdende, in beiden Medien nahezu ident. IV-Verbrauch u. V-Bldg., auch bezogen auf den III-Geh.; 3. Kulturen von Hühnerhautgewebe nach 4täg. Verbleib im I-Medium stärkeren Kohlenhydratstoffwechsel bei geringerem Wachstum, bei Epicutanzusatz (gepulverter Embryogewebeextrakt) dagegen ein höheres V-Bldg.: IV-Verbrauch-Verhältnis u. III-Anstieg, doch nicht so stark wie bei den Osteoblasten im II-Medium. Die Ergebnisse werden diskutiert u. besagen, daß keine absol. Wechselbeziehung zwischen hoher Wachstumsgeschwindigkeit u. hohem IV-Verbrauch oder V-Bldg., ein gesteigerter Eiweiß- u. verminderter Kohlenhydratstoffwechsel in Osteoblastenkulturen bei II-Zusatz, doch keinerlei Wrkgg. von II auf den Kohlenhydratstoffwechsel in frischen Herzgewebeskulturen bestehen. (J. exp. Biology 18. 237—56. Jan. 1942. Cambridge, Physiol. Labor.) ANTJE SCHMIDT. 4150

**Michael Laskowski und Dwight L. Ryerson**, *Die Wirkung verschiedener Konzentrationen an Natriumchlorid auf die Kerne der Erythrocyten von Kücken*. Bei Anwendung von Konz. von 1 bis 10% NaCl ist die Löslichkeit der Zellkerne linear abhängig von der NaCl-Konzentration. Unter den von den Vff. gewählten Vers.-Bedingungen war es nicht möglich, die Kerne vollständig zu lösen, das Zellnetzwerk war stets zu erkennen. Bei Kernen, die mit NaCl-Konz. von 1 bis 0,05% behandelt wurden, trat ein Verlust an Zelleiweiß ein. Auch hier war die Struktur des Zellnetzwerkes zu erkennen. Die bei steigenden u. fallenden Konz. von NaCl beobachteten Erscheinungen waren im Prinzip dieselben, nämlich die lineare Abhängigkeit der Zelleiweißlöslichkeit. Da das Zelleiweiß aus den Kernen herausgelöst wurde, ohne daß eine sichtbare Verletzung der Kernmembran auftrat, muß man annehmen, daß eine selektiv permeable Membran in diesen Zellen nicht vorhanden ist. (Arch. Biochemistry 3. 227—33. Okt./Dez. 1943. Little Rock, Ark., Univ., Dep. of Physiol. Chem.) BAERTICH. 4150

**Lester S. King und Maurice Sullivan**, *Die Ähnlichkeit der Wirkung von Podophyllin und Colchicin und ihre Anwendung in der Behandlung von Condylomata acuminata*. Die von Podophyllin (I) bei lokaler Applikation in der Epidermis von menschlicher u. Kaninchenhaut bewirkten Zellveränderungen wurden durch ebensolche Anwendung von Colchicin (II) ebenfalls hervorgerufen. In Fällen von Condylomata acuminata wurden mit II noch bessere klin. Ergebnisse als mit I erzielt. (Science [New York] 104. 244—45. 13/9. 1946. El Paso, Texas, Wm. Beaumont Gen. Hosp.) KRUSEN. 4150

**J. G. Chalmers und Dorothy Crowfoot**, *Die Ausscheidung von 3,4-Benzpyren aus dem Tierkörper nach subcutaner Injektion*. 2. Mitt. Verändertes Benzpyren. (1. vgl. C. 1946. I. 509.) Nach subcutaner Injektion von 3,4-Benzpyren (I) in Ratten erscheint in Galle u. Faeces eine fluoreszierende Verb., bei der es sich nach Best. von F. Fluoreszenzspektr., Löslichkeit in 2 n NaOH, in 1 n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. in 1 n NaHCO<sub>3</sub> nach kristall. u. opt. Eigg. nicht um 1, 6- u. 4-Oxybenzpyren handelt. Nach dem Mol.-Gew. von 258—278 u. Röntgenspektren handelt es sich um ein Monoxybenzpyren, dessen OH-Gruppe an 7,8,9,1',2' u. weniger wahrscheinlich an 5 u. 10 lokalisiert sein kann. (Biochem. J. 35. 1270—75. Nov. 1941. Oxford, Dep. of Mineral. and Crystall., and Glasgow Royal Cancer Hosp.) KLINGMÜLLER. 4160

**André Chevallier, Simone Manuel und Pierre Denoix**, *Über die Rolle von Fetten bei der Reaktion von Meerschweinchen und Ratten auf Injektionen von Benzpyren*. Meerschweinchen u. Ratten wurden je 500 mg Benzpyren in ölg. Lsg. intramuskulär injiziert. Die Unterss. ergaben, daß die Fette des Meerschweinchens den Abbau des Benzpyrens in vivo u. in vitro mehr beschleunigen als das Rattenfett. Der Antioxygeneffekt der beiden Fette war bei demjenigen der Ratte viel größer. (Arch. int. Physiol. 54. 144—47. Sept. 1946. Paris, Inst. Nat. d'Hygiène.) KIMMERLE. 4160



**I. Berenblum und R. Schoental**, *Der Stoffwechsel des Chrysens in der Ratte*. Vff. geben Ratten eine intraperitoneale Injektion von Chrysen (I) (gelöst in Arachisöl) u. isolieren das Stoffwechselprod. von I aus den getrockneten Faeces durch Extraktion mit kaltem Bzl., Reinigung des benzol. Auszugs auf chromatograph. Wege u. Methylierung. Das Stoffwechselprod. wird als 3-Methoxychrysen identifiziert. Es bildet mit 2.7-Dinitroanthrachinon eine karmesinrote Komplexverb. (F. 283°) u. zeigt ein charakterist. Fluorescenz- u. UV-Absorptionsspektrum. Aus dem Vers. geht hervor, daß die durch den Stoffwechsel erfolgte Oxydation nicht in der reaktionsfähigeren 2-, sondern in 3-Stellung ( $\alpha$ -Stellung zum Naphthalinkern) einsetzt u. nur zu Monosubstitutionsprodd. führt. (Biochem. J. 39. LXIV—LXV. 1945.)

FAHRNLAENDER. 4160

**A. H. M. Kirby**, *Die Wirkung der Methylierung auf die Aktivität von N-haltigen Cancerogenen*. 1. Mitt. *p*-Aminoazobenzol bei der Ratte. *p*-Aminoazobenzol (200 bis 300 mg/100 g Nahrung) bewirkt bei Ratten Entstehung von Lebertumoren mit Cirrhose, Cholangiom, bösartigem Hepatom mit Angiom u. Blutungen in der Bauchhöhle. (Biochem. J. 39. XXXIII. 1945.)

H. SCHEURLEN. 4160

**A. H. M. Kirby**, *Die Wirkung der Methylierung auf die Aktivität von N-haltigen Cancerogenen*. 2. Mitt. *Azofarbstoffe und N-Methyltribenzcarbazol bei Mäusen*. (1. vgl. vorst. Ref.) *p*-Aminoazobenzol ruft nach Injektion (0,25 cm<sup>3</sup> einer 3%ig. Lsg. alle 14 Tage) keine Leberschädigungen bei der Maus hervor. 2'-Amino-4,5'-azotoluol bewirkt bei Mäusen Auftreten lokaler oder massiver Lebernekrosen, dabei aber keine Regeneration wie bei *o*-Aminoazotoluol (I) oder Buttergelb (II). I scheint bei Mäusen im Gegensatz zu Ratten stärker cancerogen zu sein als II. Während *Dibenzcarbazol* nach Pinselung oder Injektion bei Mäusen nach 3½ Monaten in 12 von 12 Fällen Sarkome hervorruft, bewirkt *N-Methyltribenzcarbazol* erst nach 5 bis 10 Wochen in 2 von 12 Fällen Sarkombildung. (Biochem. J. 39. XXXIII—XXXIV. 1945.)

H. SCHEURLEN. 4160

**J. Maisin**, *Die Krebsprophylaxe*. Lebercarcinome können regelmäßig durch Fütterung von *Dimethylaminoazobenzol* (Buttergelb) in Olivenöl bei Ratten, die eine Kost von poliertem Reis erhalten, hervorgerufen werden. Dies kommt jedoch nicht zustande, wenn die Ratten ganzes Roggenmehl erhalten. Vitamin B<sub>1</sub> (bes. in phosphorylierter Form) u. weniger Nicotinamid u. Glucuronsäure hemmen die Bldg. von Hautcarcinomen durch *Benzpyren* (I) oder *Methylcholanthren* (II) bei Mäusen. Die durch I oder II hervorgerufenen Lebersarkome bei Ratten werden durch Lebergaben gehemmt. Die Antikrebsfaktoren der Leber sind in Ae. lösl. u. thermostabil. Gelegentliche Heilung von I-Carcinomen konnten durch Gaben von Extrakten der Leber, des Gehirns, der Hypophyse u. der Nebennieren u. durch Injektionen von organ. Peroxyden erreicht werden. (Bull. Assoc. franç. Étude Cancer 29 (33). 6—23. Jan./Febr. 1940. Louvain.)

KIMMERLE. 4160

**F. Kögl und A. M. Akkerman**, *Über die Synthese von Epi-g-glutathion*. 10. Mitt. *über die Chemie der Tumoren*. (9. vgl. C. 1944. I. 289.) Als möglicher Baustein von Tumorproteinen wurde das dem natürlichen Glutathion stereoisomere  $\gamma$ -*d*-Glutamyl-L-cysteinylglycin, genannt *Epi-g-glutathion*, nach der Meth. von VIGNEAUD u. MILLER synthetisiert, über die Cd- u. Cu(I)-Verb. gereinigt u. durch Elementaranalysen u. jodometr. Titration kontrolliert. 3 Präpp. zeigten in der SH-Form  $[\alpha]_D$  —34,0 bis —37,5°, in der S—S-Form von —125 bis —130° (natürliches Glutathion —19,6° bzw. —106°). Nach Hydrolyse dieses Tripeptids wurden l(—)-Cystin nach O'DELL (nur 34—36% Ausbeute, da Hydrolyse wegen Racemisierungsfahr unvollständig gelassen) u. d(—)-Glutaminsäure (etwas geänderte Meth.; 76% Ausbeute) mit annähernd richtigem  $[\alpha]_D$  zurückgewonnen, so daß keine Racemisierung eingetreten war. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 216—24. April 1946. Utrecht, Rijks-Univ., Organ.-Chem. Labor.)

BLUMRICH. 4160

**F. Kögl und A. M. Akkerman**, *Über die Konfiguration des Glutathions aus Tumoren*. 11. Mitt. *über die Chemie der Tumoren*. (10. vgl. vorst. Ref.) Der spezif. Test auf Glutathion (GSH) nach WOODWARD durch manometr. Best. seiner aktivierenden Wrkg. auf Glyoxalase ergab, daß *Epi-g-glutathion* (*Epi-g*-DSH) etwa 65% der Wrkg. des natürlichen GSH besitzt. Der so ermittelte GSH-Geh. n. Gewebe stimmt mit dem jodometr. nach WAELSCH u. RITTENBERG ermittelten überein, ist jedoch in Tumoren niedriger als dieser, was aber nicht auf *Epi-g-glutathion* zurückzuführen ist, da das aus zahlreichen malignen Tumoren als Cu(I)-Verb. isolierte GSH (angebliche Mutarotation wird auf Oxydation zur S—S-Form an der Luft zurückgeführt) die gleiche spezif. Drehung zeigt wie das aus n. Geweben. Zusatz von *Epi-g-glutathion* zum Tumorbrei verkleinert die spezif.

Drehung stark. — In Tumoren sind also keine oder nur geringe Mengen Epiglutathion vorhanden. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 225—34. April 1946.)

BLUMRICH. 4160

**E. Boyland und M. E. Boyland**, *Untersuchungen über den Gewebsstoffwechsel*. 12. Mitt. *Die Wirkung von Colchicin auf transplantierte, induzierte und spontane Tumoren bei Mäusen*. (11. vgl. C. 1938. I. 4192.) Mäuse mit 1. transplantierten Tumoren, 2. durch Injektion von Methylcholanthren induzierten Tumoren u. 3. spontanen Tumoren wurden mit Colchicin (I) behandelt. Der auftretende I-Effekt war am stärksten bei den 1-Tieren, am schwächsten bei den 3-Tieren. Ascorbinsäure- u. 2-Methylnaphthochinonverabfolgung beeinflussen diesen Effekt nicht. (Biochem. J. 34. 280—84. 1940. London, Royal Cancer Hosp. [Free], Chester Beatty Res. Inst.)

WOLLER. 4160

**N. Waterman**, *Experimenteller Magenkrebs; seine Beziehung zur Genese des menschlichen Magenkrebses*. Im Gegensatz zu früheren Meinungen konnte bei Mäusen durch orale Verabreichung eines Carcinogens (I) (0,4% Benzpyren in Schweinefett) über 5 Monate eine Carcinombldg. (Spindelzell- u. Adenocarcinome) im Magen beobachtet werden. Vf. glaubt, daß überhitztes Fett I enthalten kann u. dieses dann beim Menschen Krebs hervorrufen könne. Er empfiehlt, die Fette auf I durch Cu(II)-Red. zu testen; I hemmt die Cu(II)-Red. (Lsg. von CuSO<sub>4</sub> in Methanol), während nichtcarcinogene Stoffe dieses nicht tun. (Bull. Assoc. franç. Étude Cancer 29 (33). 70—76. Jan./Febr. 1940. Amsterdam.)

KIMMERLE. 4160

**J. N. Davidson und W. C. Wilson**, *Polypeptidämie*. Das N-haltige Material des Gesamtblutes, das durch Trichloressigsäure oder Sulfosalicylsäure nicht gefällt wird, jedoch mit Phosphorwolframsäure, Wolframsäure oder Δ. abtrennbar ist, wird allg. als „Polypeptid“- oder „Proteosen“-Fraktion bezeichnet. Diese findet sich im Gesamtblut fastender Individuen bei Mensch, Hund u. Ratte n. zu etwa 4 mg N/100 ml u. bei Hühnern zu 12 mg N/100 ml. Erhöhte Werte fanden sich bei Geflügel mit Rous-Sarkom, bei Tumorratten u. nur in einigen Fällen bei menschlichen Patienten mit Carcinomen oder Sarkomen, jedoch häufig in Verb. mit akuten Infektionen. Die Polypeptidfraktion erreichte in Fällen von Leukämie Werte bis zu 70 mg N/100 ml bei dem myelogenen Typ. Mit dem Absinken der Anzahl der weißen Blutkörperchen im Verlauf der Radiotherapie erniedrigten sich ebenfalls die Werte für den Polypeptid-N. (Biochem. J. 39. XXXVII. 1945.)

NEHRING. 4160

**E. C. Dodds**, *Synthetische Östrogene beim Krebs*. Die cancerogene Wrkg. synthet. Östrogene muß von der kondensierter Aromaten unterschieden werden, da erstere bei Pinselung keinen Hautkrebs erzeugen. Bei der Behandlung von Prostatacarcinomen mit synthet. Östrogenen kann für längere Zeit eine Symptomfreiheit erreicht werden. Welche Wirkungsweise (Hemmung der Testosteronproduktion, Hemmung der Gonadotropinsekretion im Hypophysenvorderlappen oder direkte Wachstumswrkg.) hierfür verantwortlich ist, ist noch nicht bekannt. (Biochem. J. 39. I—II. 1945.)

H. SCHEURLN. 4160

**Georgiana M. Bonser**, *Die Entwicklung von Brustkrebs bei Mäusen; die Rolle des Milchfaktors und der Östrogene*. Der Milchfaktor wirkt — mehr als Östrogene allein — hauptsächlich auf die Brustdrüse im Sinne einer erhöhten Proliferation u. führt zu einem in der Drüse gelegenen Carcinom u. einem vollentwickelten Krebs. Nach Ansicht des Vf. wirkt der Milchfaktor sowohl als cancerogenes Agens als auch als Sensibilisator, während Östrogene nur die Entw. des Krebses fördern. (Biochem. J. 39. III—IV. 1945.)

H. SCHEURLN. 4160

**E. J. King und G. E. Delory**, *Plasmaphosphatase bei der Diagnose bösartigen Wachstums*. Bei Knochenkrebs tritt die alkal. Phosphatase im Serum in erhöhtem Maße auf, während die saure Phosphatase bei bösartigem Wachstum der Prostata u. bei Metastasen im Skelett vermehrt ist. Die saure Phosphatase tritt erst mit der Pubertät auf, sie findet sich in großer Menge in der Samenflüssigkeit. Bei Prostatacarcinom ohne Knochenmetastasen ist die saure Phosphatase nicht vermehrt. (Biochem. J. 39. IV—V. 1945.)

H. SCHEURLN. 4160

**Freda K. Herbert**, *Die Unterscheidung zwischen Prostataphosphatase und anderen sauren Phosphatasen im pathologischen menschlichen Serum*. Die bei Prostatacarcinom im Serum auftretende spezif. Prostataphosphatase läßt sich durch ihre Labilität bei 37° u. ihre Inaktivierung durch Alkohole (1/2 Std. bei Zimmertemp.) von der sauren Phosphatase unterscheiden. (Biochem. J. 38. XXIII—XXIV. 1944 u. 39. IV. 1945.)

H. SCHEURLN. 4160



E. W. Riches, *Die klinische Anwendung von synthetischen Östrogenen bei Prostatacarcinomen. Stilböstroltherapie* des Prostatacarcinoms bewirkt in über 90 % aller Fälle Besserung des Allgemeinbefindens, Beseitigung der Urinretention u. der Lymphdrüenschwellung u. Erweichung der Prostata. Als Nebenerscheinungen treten meist Vergrößerung der Brüste u. Impotenz auf. (Biochem. J. 39. V—VI. 1945.) H. SCHEURLEN. 4160

A. Lasnitzki, *Eine Bemerkung über die Wirkung von Tannin auf die Tumorglykolyse*. Durch Zusatz von 0,1 % Tannin (I) wird die anaerobe Glykolyse von JENSEN-Sarkomen bei der Ratte um durchschnittlich 40 % gesenkt (bei 0,2 % I Senkung um 60 %). (Biochem. J. 40. 263—64. 1946. Birmingham, Univ., Med. School, Dep. of Pathol.) H. SCHEURLEN. 4160

A. Morel, F. Arloing, A. Josserand und L. Perrot, *Desinfiltration und Desinjektion von Carcinomen durch intravenöse Injektion von komplexen Ferri-Natriumsalzen anderer Ketosäuren als Dehydroascorbinsäure, hauptsächlich Alloxansäure*. Intravenöse Injektionen von komplexen Ferri-Na-Salzen der Dehydro-l-Ascorbinsäure (I) bewirken bei fortgeschrittenen Carcinomen eine Desinfiltration u. Desinfektion der Geschwulst, eine Linderung der Schmerzen u. Hebung des Allgemeinstandes. Diese Unterss. wurden auf andere Keto- u. Oxyssäuren, die als Redoxsysteme bekannt sind, ausgedehnt: Oxalessig-, Dioxymalein-, Dioxymein-, Mesoxal- u. Alloxansäure (II). II erwies sich zum Unterschied von den anderen Säuren (angewendet in 5<sup>0</sup>/<sub>100</sub>ig. Gewisolsg., in der der Fe-Komplex bleibt) in demselben Grade ohne störende Nebenwrkkg. wirksam, wie I. Es wird auf die chem. Verwandtschaft der beiden Säuren hinsichtlich der Gruppierung —CO—COH—COOH hingewiesen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales, 137. 117—19. Febr. 1943. Lyon, Centre régional anticancéreux, Fac. de méd., Labor. u. Inst. bactériol.) LANGECKER. 4160

James B. Murphy und Ernest Sturm, *Die Wirkung von Urethan bei Lymphdrüsenleukämie von Ratten*. In Fortsetzung früherer Arbeiten berichten Vff. über Verss. an Ratten, bei denen nach intraperitonealer Injektion kranker Zellen Lymphdrüsenleukämie oder nach Überimpfung in das subcutane Gewebe der Schamleiste Lymphsarkome festgestellt werden. Erstere entwickelt sich sehr schnell u. ist nach 8—12 Tagen tödlich; letztere nach 16—21 Tagen. Bei 50 Tieren, die 4mal wöchentlich 50—100 mg Urethan auf 100 g Körpergewicht erhalten, werden nur 6 % Leukämie beobachtet, während bei den Kontrolltieren 80 % auftreten. Bei den beimpften Tieren, die Urethan bekommen, werden 9 % Tumoren festgestellt, während 86,6 % der Kontrolltiere an Lymphsarkom sterben. Auch Ratten ohne Nebennieren sind sehr empfindlich gegen diese Form der Leukämie, hier wird die Entw. der Krankheit durch Hormone gehemmt. Urethangaben haben 30 %ig. Gewichtszunahme der Nebennieren zur Folge. Verss. an nebennierenlosen beimpften Ratten sollen die Aufgabe der Nebennieren klären. (Science [New York] 104. 427. 1/11. 1946. New York City, Rockefeller Inst. for Med. Res.) LENSCHAU. 4160

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

T. Mann, *Untersuchungen über Samenstoffwechsel*. 1. Mitt. *Grundlegende Betrachtungen, Vorkommen und Verteilung von Cytochrom, bestimmter Enzyme und Co-Enzyme*. Das Samenejakulat von Widdern, Stieren u. Ebern wird untersucht. Die Spermatozoen (I) werden vorsichtig vom Samenplasma abgetrennt. Spektroskop. wird bes. nach vollständiger Red. durch Glucosezusatz in N<sub>2</sub>-Atmosphäre Cytochrom a, b u. c nachgewiesen. Durch CO-Zusatz kann das von KEILIN u. HARTREE (C. 1940. I. 571.) beschriebene Cytochrom a<sub>3</sub> nachgewiesen werden. Im Samenplasma wurde kein Cytochrom gefunden. Der Geh. an Fe, Cu, Zn ist in I höher als im Plasma. Der Geh. an anorgan. Phosphat von I nimmt beim Stehen zu. Da bei der Säurehydrolyse der Phosphatgeh. stark ansteigt, wird ATP nach PARNAS, LUTWAK-MANN (C. 1935. II. 1399.) bestimmt. Es ergibt sich in I ein ATP-Phosphatgeh. von 3,36 mg/100 ml Widdersamen. Der ATP-Geh. steigt in der Brunstzeit an. Das Plasma enthält kein ATP. Ferner wurde der Adenylsäure- u. Adenosinpolyphosphatgeh. bestimmt. Er war 3,45 mg NH<sub>2</sub>-N/100 ml Samen u. fast ausschließlich in I. Im Stiersamen wurde ein hoher Geh. an 5-Nucleotidase (3—5000 E. gegen 2 E. im Gehirn) u. Phosphatase festgestellt. Der 5-Nucleotidase-Geh. ist in I schwächer als im Plasma. Am Abbau der ATP sind 2 Enzyme beteiligt. Eines baut ATP zur Adenylsäure ab, die 5-Nucleotidase diese zu Adenosin. Im Gegensatz zum hohen

Phosphatasegeh. ist der Geh. an Adenosindesaminase gering. Der ATP-Geh. steht im Zusammenhang mit der Bewegungsfähigkeit von I. (Biochem. J. 39. 451—58. 1945. Cambridge, Univ., Molteno Inst.) BRAUN. 4210

**T. Mann, Untersuchungen über Samenstoffwechsel.** 2. Mitt. *Die Glykolyse der Spermatozoen.* (1. vgl. vorst. Ref.) An Widder- u. Stiersamen wird gezeigt, daß bei der Atmung gewaschener Spermatozoen (I) ohne Samenplasma (II) keine Milchsäure gebildet wird. Bei Glucosezusatz zu gewaschenen I setzt eine starke Glykolyse ein, die aerob etwa die Hälfte der anaeroben beträgt. Es wurden maximal 6 mg Milchsäure/cm<sup>3</sup> Ejakulat gefunden. Glykogenzusatz hat kaum einen Einfl. auf die Glykolyse. Es wird nachgewiesen, daß ATP durch 5-Nucleotidase u. Adenosin-triphosphatase zu Adenosin abgebaut wird (vgl. vorst. Ref.). Die 5-Nucleotidase ist vor allem in II vorhanden u. ihr Geh. geht beim Waschen zurück. Durch Zugabe von Glucose u. NaF (zur Fermentblockierung) wird gezeigt, daß bei der Glykolyse als 1. Schritt die Glucose durch ATP phosphoryliert wird. Es kann das Ba-Salz einer Verb. isoliert werden, die sich wie EMBDEN-Ester verhält. Dabei wird ATP zu ADP abgebaut. Der EMBDEN-Ester wird in I durch ATP weiter in HARDEN-YOUNG-Ester umgewandelt. Zugabe von CORI-Ester ergibt keine Milchsäurebildung. Zugabe von 2.6-Diphosphofructose ergibt über Phosphotriose Milchsäure. Brenztraubensäure-Zusatz ergibt ebenfalls letztere. Durch Blockierung mit NaF kann gezeigt werden, daß die Co-Cymase in I den Abbau der Phosphotriose über Phosphoglycerinsäure als Intermediärprod. lenkt. Die Regenerierung der ATP erfolgt durch die Phosphorsäuregruppe der Phosphoglycerinsäure, die die Adenylsäure in ATP umwandelt. Der Umwandlungsbetrag ist von der Menge der vorhandenen I abhängig, II allein zeigt keine Glykolyse. Es wird bewiesen (Methylphenylfructosazon, spezif. Drehung, Red.), daß Fructose der Zucker ist, der im Plasma auftritt. (Biochem. J. 39. 458—65. 1945.) BRAUN. 4210

**T. Mann, Untersuchungen über Samenstoffwechsel.** 3. Mitt. *Fructose als normaler Bestandteil des Samenplasmas. Bildungsort und Aufgabe der Fructose im Samen.* (2. vgl. vorst. Ref.) Es wurde das Samenplasma von Stieren, Widdern, Ebern, Ratten, Kaninchen, Katzen u. Menschen untersucht. Die gesamten reduzierenden Zucker wurden nach HAGEDORN u. JENSEN (Biochem. Z. 135. [1923.] 46.) bestimmt. Ferner wurden best. die Hefe-vergärbaren Zucker D-Fructose (I) (als Methylphenylfructosazon u. colorimetr.), Glucose (II) (durch Abbau mit Glucoseoxydase). Es wird so nachgewiesen, daß der Anteil von II sehr gering ist u. die reduzierende Zuckergruppe einen sehr hohen Geh. an I aufweist. Der Geh. an I wechselt stark von Species zu Species u. erreicht beim Stier ein Maximum von etwa 1 g/100 cm<sup>3</sup> Ejakulat. Die Unterss. der Geschlechtsdrüsen auf I ergibt, daß I erst in den Samenbläschen in das Ejakulat gelangt. Die Hauptaufgabe von I besteht darin, die Lebensfähigkeit der Spermatozoen zu erhalten, indem diese durch I mit leicht glykolisierbarem Material versorgt werden, wie aus Verss. über die anaerobe u. aerobe Milchsäurebildg. im Ejakulat hervorgeht. Ferner wird gezeigt, daß der Abbau eingeleitet wird durch Hexokinase u. ATP u. die Monophosphohexose weiter abgebaut wird über Diphosphohexose, Phosphotriose, Phosphoglycerin-, Brenztrauben- zur Milchsäure. (Biochem. J. 40. 481—91. 1946.)

BRAUN. 4210

**H. Blaschko, T. C. Chou und I. Wajda, Die Hemmung von Esterasen durch Paludrin.** Es wurde die Hemmung von Esterasen aus 7 verschied. Geweben durch Paludrin (I) untersucht. I zeigt wenig Affinität zur Cholinesterase des zentralen Nervensystems, während andere Cholinesterasen stärker gehemmt werden. (Biochem. J. 40. LXVII. 1946.)

SCHÜTTE. 4210

**P. J. Fodor, Die Veresterung von Glycerin mit Hippursäure und das Verhalten des entstandenen Produktes gegen Enzyme.** Es wurde der Glycerinester der Hippursäure dargestellt. Wegen der beträchtlichen Labilität des Esters in alkal. bzw. saurem Medium wurde nur die Wrkg. der Pankreaslipase (I) u. der Leberlipase (II) in Phosphatpuffer bei p<sub>H</sub> 7 untersucht. Mit I, aktiviert durch Na-Taurocholat (III), wurden nach 270 Min. 32,6% gespalten, ohne III 27,2%. II bewirkt keine Spaltung.

Versuche: Hippursäureglycerinester, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N, F. 130°, aus 30 g Na-Hippurat u. der äquivalenten Menge Glycerinchlorhydrin bei 155°, in A. aufnehmen u. wiederholtes Aufnehmen mit Leuchtpetroleum, umkrist. aus absol. A., 6 g Ausbeute. (Biochem. J. 40. 227—29. 1946. Jerusalem, Hebrew Univ., Dep. of Biol. and Colloidal Chem.)

SCHÜTTE. 4210

**Nguyen-van Thoai, Die Affinität von Proteinen zu Metallen und die Kennntnis der Lyo- und Desmoenzyme.** Es interessiert die Wrkg. der Metallkationen auf Lyo-



u. *Desmoenzyme*. Die Dialyse wss. Organmacerate (Niere, Darm) gegen Komplexbildner gestattet, je nach dem Grade der Ausschaltung des Kations, Prodd. größerer oder geringerer Aktivität zu erhalten. Die *Phosphomonoesterase* wird durch  $\text{Ca}^{++}$  nach der Dialyse gegen bicarbonathaltiges W. ( $\text{pH}$  7,4) um 52% aktiviert, nach der aufeinanderfolgenden Dialyse gegen  $10^{-3}$  mol. Lsg. von  $\alpha$ -Dipyridyl oder Diäthyl-dithio-Na-carbamat u. gegen eine Mischung von Salzen des Mg, Ca, Mn u. Fe  $1/10000$  mol. durch dasselbe Ion um 220% gehemmt. Dasselbe Präpp. wird durch  $\text{Mg}^{++}$  u.  $\text{Mn}^{++}$  nach der Dialyse gegen Komplexbildner um 150% aktiviert, gegen bicarbonathaltiges W. um 300%. Rindernierenpräpp. sind durch  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  u.  $\text{Mn}^{++}$  nach der Dialyse gegen Komplexbildner stärker aktivierbar als nach Dialyse gegen bicarbonathaltiges Wasser. Der Einfl. metall. Elemente des Gewebes muß demnach bei der Regulierung der Enzymaktivität beachtet werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales, 137. 767—68. Dez. 1943. Fac. de méd. et de pharm., Labor. d. chim. biol.)

LANGECKER. 4210

Jean Roche, Nguyen-van Thoai und Madeleine Roger, *Inaktivierung und totale Reaktivierung der alkalischen Darmphosphomonoesterase und Austausch von Metallionen*. Durch Dialyse wird ein Darmpräp. des Hundes vollständig inaktiviert u. es wird langsam reaktiviert nach Zugabe von Alanin (I) u. Metallionen. Eine vollständige Reaktivierung verlangt I-Zusatz. Die I-Konz. war ca. 0,017 Mol. Die Metallionenkonz. waren Mg  $10^{-1}$ — $10^{-2}$ , Mn  $10^{-2}$ — $10^{-3}$ , Ca  $10^{-2}$ — $10^{-3}$ , Zn  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  u. Fe  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  Mol. (Arch. int. Physiol. 54. 209—13. Sept. 1946. Marseille, Univ., Labor. de Biochim.)

KIMMERLE. 4210

Jacqueline S. Falconer und D. B. Taylor, *Ein „Spezifische Property Solubility Test“ zur Bestimmung der Proteinreinheit und seine Anwendung für die Darstellung reiner Leberesterase*. Beim fraktionierten Ausfällen von Proteinen (I) treten immer Überlagerungen ein, so daß nicht die reinen I erhalten werden. Für I, die eine spezif. meßbare Eig. haben, in diesem Fall *Leberesterase*, geben Vff. eine graph. u. mathemat. Meth. an, um diese Überlagerungen festzustellen u. somit den Grad der Reinigung zu kontrollieren. Der neue Test wird mit 2 anderen bekannten Testverfahren verglichen. (Biochem. J. 40. 835—43. 1946. Newcastle-upon-Tyne, King's Coll., Dep. of Physiol. and London, Univ., King's Coll., Dep. of Physiol.)

SCHÜTTE. 4210

Jacqueline S. Falconer und D. B. Taylor, *Das erste Stadium in der Reinigung von Ferkel-Leberesterase*. Es wurde die Löslichkeit u. Aktivität von *Leberesterase* (III) bei verschied.  $\text{pH}$  gemessen. Das Enzym ist stabil zwischen  $\text{pH}$  5 u. 10. Aus der Unters. ist ersichtlich, daß es am günstigsten ist, die III bei  $\text{pH}$  5,7 zu waschen, da III dort am unlöslichsten ist. Ein Maximum an Elution der gebundenen III befindet sich bei  $\text{pH}$  9,5. Auf diese Weise erhält man ein Enzym, das 10—15mal reiner ist als unbehandelte Leber. Allerdings gehen etwa 60% Enzym verloren, u. zwar etwa 25% beim Waschen u. 30—40% bei der Elution. Die erhaltenen Extrakte sind schwach braun u. enthalten *Katalase*. Wird bei der Elution *Toluol* zugegeben, so kann die Reinigung auf das 20fache erhöht werden, da viel instabiles Protein ausgefällt wird. Durch Vgl. dieser Meth. mit anderen ist festgestellt worden, daß zwei III vorhanden sein müssen, die sich in ihrer Löslichkeit unterscheiden u. vorläufig als *Leberesterase I* u. *II* bezeichnet werden. (Biochem. J. 40. 831—34. 1946. London, Univ., King's Coll., Dep. of Physiol.; Newcastle-upon-Tyne, King's Coll., Dep. of Physiol.)

SCHÜTTE. 4210

R. Sutra, *Über die Phosphatasen von Clostridium saccharobutyricum*. *Clostridium saccharobutyricum*, das auf Kartoffelnährböden gezüchtet ist, enthält *Phosphatasen*, die ihre Aktivität in den Gebieten zwischen  $\text{pH}$  5 und 7 mit einem Maximum bei  $\text{pH}$  6 entfalten. Ihre Aktivität ist lange nicht so groß wie die der pflanzlichen Phosphatasen oder der Takadiastase. Mit wachsenden Konz. von  $\alpha$ -Glycerophosphat (Na-Salz) fällt die Aktivität, beim  $\beta$ -Glycerophosphat steigt sie jedoch mit höheren Konzentrationen. Die entsprechenden Mg-Salze werden erst bei Gehh. von mehr als 0,5% merklich hydrolysiert. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 741—43. Okt./Dez. 1946. Inst. de Biologie physico-chimique, Service de Biochimie.)

LOCH. 4210

G. Bourne, *Die Verteilung der alkalischen Phosphatase in verschiedenen Geweben*. Phosphatase (I) ist weit im Körper verbreitet, sowohl in Geweben, die knochenbildend sind, wie auch in anderen. Es ist für I charakterist., daß Glycerophosphat ebenso wie andere Monoester der Phosphorsäure bei  $\text{pH}$  9,0 gespalten werden; dabei ist nicht bekannt, ob alle diese Phosphatasen dieselbe Grundsubstanz haben. So wird die Frage der Gleichheit der Substanzen durch das Verk. von I sowohl in Zellkernen als auch im Cytoplasma diskutiert. Bei den Eiern von Hennen steht I nicht

mit der Bldg. von Ca-Verbb. in Zusammenhang. I scheint eine bes. Rolle in den Schalen gewisser Weichtiere zu spielen. Die Intensität an I, die in Niere u. Nebennieren vorhanden ist, ist bei Skorbut unvermindert. (Quart. J. exp. Physiol. cognate med. Sci. 32. 1—19. Mai 1943. Oxford, Univ., Labor. of Physiol.)

BAERTICH. 4210

**M. Wachstein und F. G. Zak**, *Histochemische Verteilung der alkalischen Phosphatase in der Hundeleber nach experimenteller Gallenstauung*. Nach operativer Unterbindung der Gallengänge, die zu einer deutlichen Dilatation führt, sind im umgebenden Gewebe mit der Dauer der Stauung steigende Mengen alkal. Phosphatase (I) nachweisbar. Die unterbundene I-Exkretion bedingt die bekannte Steigerung der I-Aktivität im Serum. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 62. 73—76. Mai 1946. New York City, Mount Sinai Hosp., Labor.)

SPEYER. 4210

**Robert A. Kritzler und Alexander B. Gutman**, „Alkalische“ Phosphataseaktivität der proximalen Tubuli contorti und der Mechanismus der Phlorizinoglycosurie. An Ratten untersuchen Vff. die Wrkg. einer akuten u. chron. Phlorizin (I)-Vergiftung auf die „alkal.“ Nierenphosphatase (II). Die Fermentaktivität wird histochem. (GOMORO-TAKAMATSU-TECHNIK) u. chem. (nach KING u. ARMSTRONG) bestimmt. Vff. finden keinen Anhaltspunkt für die These, daß die Glucosurie nach I Folge einer Hemmung von II ist. Es werden die von KALCKAR erhobenen Befunde herausgestellt, nach denen I die Rückresorption der Glucose durch Blockierung der Nieren-Phosphorylase bewirkt. (Amer. J. Physiol. 134. 94—101. Aug. 1941. New York City, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, Dep. of Pathol. and Med., Presbyterian Hosp.)

SCHIMASSEK. 4210

**G. E. Delory und E. J. King**, *Ein Natriumcarbonat-Bicarbonatpuffer für alkalische Phosphatasen*. Mit 0,1 mol. Na-Carbonat- u. 0,1 mol. Na-Bicarbonatlsg. können Puffer im p<sub>H</sub>-Bereich 8,9—10,8 hergestellt werden, die bei Aufbewahrung in verwachsenen Glasstopfenflaschen über Monate hin beständig sind. Sie zeigen bei der Unters. alkal. Phosphatasen nicht die Nachteile, die bei Verwendung von Pufferlsgg. aus Ammoniak, Borat, Glycin u. Veronal beobachtet wurden. (Biochem. J. 39. 245. 1945. Preston, Royal Infirmary; London, Med. School.)

H. SCHUBERT. 4210

**E. J. King, E. J. Wood und G. E. Delory**, *Eine saure Phosphatase der Erythrocyten*. In gewaschenen menschlichen Erythrocyten findet sich eine Phosphatase, die eine starke Aktivität gegen Phosphorsäureester der Phenole zeigt. Gegen die gleichen Ester der Hexosen, Alkohole u. des Glycerins ist sie nur schwach aktiv. Das p<sub>H</sub>-Optimum ist 4,8—5,2. Mg u. F sowie lange Behandlung mit A. hemmen. Mn u. CN aktivieren das Ferment. (Biochem. J. 39. XXIV—XXV. 1945.)

MATTHIES. 4210

**Ove Riisfeldt**, *Der Nachweis saurer Phosphatasen als neue Methode, um Samenflecke gerichtschemisch zu identifizieren*. (Vgl. HANSEN, C. 1946. II. 1823.) Nach Best. der Aktivität saurer Phosphatasen (I) in verschied. Körperfl., Exkreten, Bakterien u. Getränken des Vf. werden die höchsten Werte im Sperma gefunden. Die Widerstandsfähigkeit von Prostata-I gegen chem. u. physikal. Einfl. wird geprüft. Da n. nur selten stattfindende Einww. I-Flecken an Wäsche oder anderen Kleidungsstücken in ihrer enzymat. Aktivität schädigen, kann hohe I-Aktivität als Nachweis für Sperma gelten, der nach Extraktion der Flecke mit bekannten Methoden geführt werden kann. (Acta pathol. microbiol. scand., Suppl. 1946. Nr. 58. 1—80.)

LOCH. 4210

**Clyde Biddulph, Roland Meyer und W. H. McShan**, *Adenosintri-phosphataseaktivität und Gewicht der Corpora lutea im Verlauf des reproduktiven Cyclus der Ratte*. An Ratten wurde gefunden, daß die Aktivität der Adenosintri-phosphatase (I) [bezogen auf das Gewicht von Ovar u. Corpus luteum (CL)] während der Funktion des CL geringer ist als bei nicht fungierendem CL. Während der Schwangerschaft u. Lactation steigen u. fallen I-Aktivität u. CL-Gewicht etwa gleichmäßig. Im Ovar wurden I-Maximalwerte bei Pseudoschwangerschaft am 4. Tag, bei Schwangerschaft am 7. Tag u. während der Lactation am 11. Tag gemessen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 62. 36—38. Mai 1946. Madison, Wis., Univ., Dep. of Zool.)

SPEYER. 4210

**Jinge Kjerulf Jensen**, *Die Phosphorylation von Glucose in Leberextrakten*. In Übereinstimmung mit LUNDSGAARD u. Mitarbeitern (C. 1936. II. 1017) wird festgestellt, daß Katzenleber im Gegensatz zu der von Ratten u. Kaninchen nur in unbedeutendem Maße zur Phosphorylation von Glucose fähig ist, was auf das Fehlen



gewisser spez. Glucose-Phosphorylaseenzyme zurückgeführt wird. (Acta physiol. scand. 9. 178—82. 20/3. 1945. Copenhagen, Univ., Inst. of Med. Physiol.)

GERDA SCHULZE. 4210

G. T. Mills, *Der Glucuronidasegehalt des tierischen Gewebes und die Rolle der Milz für den Stoffwechsel der konjugierten Glucuronsäuren*. Vf. untersucht den Glucuronidase(I)-Geh. verschied. Organe von Kaninchen u. Ratte. Beim Kaninchen enthalten Leber 95 u. Milz nur 1,5% I; bei der Ratte entspr. 60 u. 25%. Nach Herausnahme der Milz beim Kaninchen erfolgt in den folgenden 2 Wochen ein Anstieg der Glucuronsäure(II)-Produktion u. der Konjugation von L-Menthol mit II, nach 4 Wochen wieder Normalisierung im Vgl. zum intakten Tier. Diskussion der Milz-I auf Grund der Ergebnisse.

Versuche: Glucuronidase(I)-Extrakte (E.) der verschied. Organe mit W., Versetzen des geklärten E. mit 2 Voll. Aceton. Der Nd., der I enthält, wird in W. gelöst. Best. der I-Aktivität durch Incubieren von 1 cm<sup>3</sup> I-E. für 18 Std./37° mit 2 cm<sup>3</sup> 0,1 mol. Acetatpuffer pH 5,2 u. 1 cm<sup>3</sup> 0,025 mol. Na-L-Menthylglucuronid (pH 5,2). Nach Rk. Zufügen von 4 cm<sup>3</sup> 10%ig. Trichloressigsäure. Die vom Nd. befreite Lsg. wird auf Glucuronsäure(II)-Geh. nach FISHMAN geprüft (C. 1939. II. 127). 1 mg II entspricht unter diesen Bedingungen 1 I-Einheit. L-Menthylglucuronid nach QUICK (J. biol. Chemistry 61. [1924.] 667). (Biochem. J. 40. 283—86. 1946. Liverpool, Univ., Dep. of Biochem.)

BRATFISCH. 4210

R. H. Hopkins, R. H. Murray und A. R. Lockwood, *Die  $\beta$ -Amylase der Gerste*. Die Amylase ruhender Gerste besteht hauptsächlich aus  $\beta$ -Amylase. Sie ist stets begleitet von Spuren  $\alpha$ -Amylase. Wenn nicht Maßnahmen zur Ausschaltung der auf den Gerstenkörnern vorhandenen Bakterien getroffen werden, so wird eine höhere  $\alpha$ -Amylaseaktivität gefunden. Wird nach der Meth. von BLOM, BAK u. BRAAE (C. 1936. II. 1951) gearbeitet, indem die wss. Gerstenextrakte durch Ansäuern auf pH 3,6 gebracht wurden, so konnte die  $\beta$ -Amylase frei von der  $\alpha$ -Komponente erhalten werden. Unter bes. Vorsichtsmaßregeln kann dies Ziel auch mit einer Alkoholfällung des Enzympräp. erreicht werden. Aus Kartoffelstärkekleister u. LINTNERS lösl. Stärke spaltete die gewonnene  $\beta$ -Amylase bei pH 3,4 bis zu 53—54% u. bei pH 4,6 bis zu 56—57% der theoret. zu erwartenden Maltose ab. Der bei pH 4,6 erhaltene Wert ist als sicherer anzunehmen, da bei pH 3,4 eine erhebliche Enzyminaktivierung einsetzt. Diese Grenzwerte variieren etwas mit der Stärkegewinnung. Die in der Literatur stark variierenden Angaben über die Grenzwerte der Gerstenamylasewrkg. sind hauptsächlich auf die Ggw. von  $\alpha$ -Amylase zurückzuführen, die dafür verantwortlich ist, wenn die Hydrolyse über 56% hinausgeht. Maltase soll auch in einigen Fällen dazu beitragen. Eine geeignete Meth. für die Extraktion der  $\beta$ -Amylase aus dem Korn u. ihre Reinigung von  $\alpha$ -Amylase wird angegeben. (Biochem. J. 40. 507—12. 1946. Birmingham, England, Univ., Dep. of Ind. Fermentation.)

KATHEN. 4210

Edward F. Lewison, *Der klinische Wert des Serumamylasetests*. Auf die Serumamylasenwerte haben Alter, Geschlecht, Ernährung, eventueller Vitaminmangel keinen Einfluß. N. Werte liegen innerhalb konstanter Grenzen. Infolge der unkontrollierbaren chem. Zus. u. der Enzymkonz. in Harn, Faeces u. Duodenalinhalt sind die Amylasewerte unter diesen Bedingungen wenig einheitlich u. daher auch wenig vertrauenswürdig. Patienten mit Mumps haben erhöhte Amylasewerte. Abweichungen trifft man nur bei Pankreatitis. (Surgery, Gynecol. Obstetr. 72. 202—12. 1/2. 1941. New York, Beth Israel Hosp.)

BAERTICH. 4210

S. J. Bach, *Die „Q“-Bezeichnung als Ausdruck der metabolischen Aktivität in Gewebeschnitten. Eine kritische Untersuchung*. Die Aktivität der Arginase von Lebergewebe ist dem Gewicht u. der Incubationszeit (wenn sie 20—30 Min. überschreitet) nicht proportional; das Trockengewicht der Schnitte nimmt während der Incubation ab. Wenn für die Berechnung von Q die Beziehung „Stoffwechselleistung/(mg Trockengewicht · Std. Incubation)“ verwendet wird, so können bei Verss. mit Gewebeschnitten unter verschied. Bedingungen aus diesen Gründen Fehler bis zu 400% eintreten. Vf. schlägt vor, statt des Trockengewichtes das Gewicht im feuchten Zustand einzusetzen sowie Incubationszeit u. Gewicht der verwendeten Gewebe konstant zu halten. (Biochem. J. 38. 156—59. 1944. Cambridge, Biochem. Labor.)

HESSE. 4210

L. W. Mapson, *Hemmung der Urease durch Kupfersalze in Gegenwart von Ascorbinsäure und verwandten Substanzen*. Urease (I) wird durch Cu<sup>+</sup> wesentlich stärker gehemmt als durch Cu<sup>2+</sup>. Ascorbinsäure (II) wirkt nur über die Red. des Cu<sup>2+</sup> zu Cu<sup>+</sup>. Dieser Schluß wird auf Grund folgender Ergebnisse gezogen: In

Abwesenheit von Cu ist II unwirksam. Die Wrkg. von Cu<sup>2+</sup> u. II ist ebenso stark wie die des Cu<sup>+</sup> allein, die Cu<sup>2+</sup>-Wrkg. wird durch II nicht gesteigert. Andere Stoffe, die eine Dienolgruppe enthalten u. daher Cu<sup>2+</sup> red., wie z. B. Oxytetr.-, Reductin- u. Dioxymaleinsäure inaktivieren I in gleicher Weise wie II. Vermutlich wird das Cu<sup>+</sup> an eine SH-Gruppe der I angelagert. Es kann dann durch H<sub>2</sub>S oder Cystein wieder entfernt, das Enzym reaktiviert werden. Dehydro-II ist auch in Ggw. von Cu inaktiv. 2,3-Diketogulonsäure (durch Mutarotation aus einer Dihydro-II-Lsg. entstanden) dagegen ist, wenn auch weniger als II, aktiv. Außer der Wrkg. des Cu<sup>2+</sup> wurde auch die des Au<sup>3+</sup> durch II verstärkt. Die Hemmung durch Hg<sup>2+</sup> wurde durch II abgeschwächt (Red. zum weniger wirksamen Hg<sup>+</sup>). (Biochem. J. 40. 240 bis 247. u. V. 1946. Cambridge, Univ., Dunn Nutr. Labor. and Med. Res. Council.)

HANS THIELE. 4210

Frederick Bernheim und Mary L. C. Bernheim (unter techn. Mitarbeit von Helen R. Higgins), *Die Wirkung von Coffein auf die Harnstoffbildung aus Ammoniumsalzen durch Leberschnitte in vitro*. 300 g-Schnitte von Rattenleber u. Rattennieren wurden in 4 cm<sup>3</sup> KREBS-Bicarbonatlsg. in 95% O<sub>2</sub> + 5% CO<sub>2</sub>-Atmosphäre 3—4 Std. geschüttelt, dann 1 cm<sup>3</sup> Trichloressigsäure zur Proteinfällung zugesetzt u. Harnstoff, NH<sub>3</sub> u. NH<sub>2</sub>-N im Überstand bestimmt. In Ggw. von 5,7 · 10<sup>-3</sup> mol. Coffein (I) sinkt der Amino-N um 30% (nicht unter anaerob. Bedd.) bei Leberschnitten, um 10% bei Nierenschnitten u. gar nicht bei Herzschnitten. Erhöhung der I-Konz. erhöht den Effekt nicht. Das Ergebnis beweist, daß I spezif. den N-Stoffwechsel der Leber beeinflußt, u. daß es nicht nur auf die Permeabilität einwirkt. Bei Incubation mit Ammoniumsulfat hemmt I die Harnstoffbldg. aus NH<sub>3</sub>, denn es kommt zur Akkumulation von NH<sub>3</sub>, u. die Harnstoffwerte sinken um 25 bis 52% gegenüber den Kontrollen. Die Arginine wird nicht gehemmt, denn mit u. ohne I werden bei Zusatz von Arginin gleiche Mengen Harnstoff gebildet. Bei Ggw. von Ornithin wird die hemmende Wrkg. von I auf die Harnstoffbldg. fast vollständig kompensiert. Glutamin kann die Harnstoffbldg. nach erfolgter Hemmung wieder in Gang bringen. Theophyllin u. Theobromin wirken ähnlich wie I, letzteres allerdings schwächer wegen seiner Schwerlöslichkeit. I wirkt auch hemmend an Lebern von Kaninchen, Meerschweinchen u. Hunden. I hemmt ebenfalls in Rattennierenschnitten die NH<sub>3</sub>-Aufnahme; denn hier wie in Leberschnitten ist die Bldg. von NH<sub>2</sub>-N vermindert. (J. biol. Chemistry. 160. 249—53. Sept. 1945. Durham, North Carolina, Duke Univ., School of Med., Dep. of Physiol., Pharmacol. u. Biochem.)

HELLMANN. 4210

H. B. Stoner und H. N. Green, *Die Einwirkung von Magnesium und Calcium auf die enzymatische Spaltung gewisser Adeninverbindungen*. Für den Einfl. von Mg<sup>++</sup> auf die enzymat. Desaminierung von Adeninverb. liegen, je nach untersuchtem Substrat, widersprechende Angaben vor, während der Einfl. von Ca<sup>++</sup> noch nicht untersucht ist. Unter den Vers.-Bedingungen der Vff. erwiesen sich Mg<sup>++</sup> als starke Inhibitoren für die Desaminasen aus der Leber u. dem Muskel auf ATP, Adenosin u. Muskeladenylsäure. Für die unbeeinflusste Desaminierung von ADP konnte bisher noch keine Erklärung gefunden werden. Bei Verwendung von MgCl<sub>2</sub> wurde die enzymat. Dephosphorylierung von ATP in 11 Verss. gehemmt, in 3 Verss. kein wahrnehmbarer Effekt festgestellt. Mit MgSO<sub>4</sub> ergaben von 7 Ansätzen 4 eine leichte Steigerung, 2 eine gute Hemmwrgk., während 2 ohne jeden Einfl. blieben. Ca<sup>++</sup> besitzen für ATP weder auf die Desaminierung noch Dephosphorylierung einen Einfluß. (Biochem. J. 39. 474—77. 1945. Sheffield, Univ., Dep. of Pathol.)

H. SCHUBERT. 4210

Isamu Anzai, *Über die Proteasenwirkung der ruhenden und keimenden Sojabohne*. Im Extrakt von ruhenden u. keimenden Sojabohnen (I) wurde die Proteinase- u. Peptonase (II)-Aktivität (Vf. gebraucht letztere Bezeichnung für Peptonspaltung, der Unterschied zwischen Proteinase u. II ist noch nicht festgestellt) unter Verwendung von Casein, Glycinin (III), Gelatine oder Pepton K (IV) als Substrat in Konz. von 1% untersucht. In ruhenden I trat die II-Aktivität für III u. IV optimal bei p<sub>H</sub> 7,0—7,5 (37°), für III jedoch auch deutlich bei p<sub>H</sub> 6,5—8,0 u. für IV bei p<sub>H</sub> 6—8,5 auf. Die II-Aktivität des wss. I-Extraktes war nur ca. halb so groß wie die des abzentrifugierten Rückstandes (Volumenverhältnis). Während der I-Keimung auf feuchtem Sand bei 25° im Dunkeln nahm die II-Aktivität bis zum Maximalwert am 4. Tag zu u. mit fortschreitender Entw. ab. Die Optimalrk. der II in keimenden I stimmte mit der Rk. der ruhenden I überein. Malze zeigten nur sehr schwache, unreife u. alte I schwächere II-Aktivität als reife I. Zusatz von Enterokinase, Cystein, H<sub>2</sub>S oder Ascorbinsäure blieb ohne aktivierenden Einfluß.



(Tohoku J. exp. Med. 48. 31—39. 25/12. 1944. Sendai, Tohoku-Univ., Med. Fak. [Orig.: dtsh.]) RANG. 4210

**P. J. Fodor und S. Kuk-Meir**, *Natur der Peptone*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. C. 1943. II. 423.) wird das Verhältnis des gesamten abspaltbaren N:hydrolyt. abspaltbarem N unter verschied. Bedingungen an verschied. Substraten bestimmt. Als Substrate dienen durch Pepsinbehandlung aus *Ovalbumin*, *Fibrin* oder *Casein* gewonnene Peptone u. solche, die aus den gleichen Stoffen durch *Pankreasproteinase* gewonnen wurden. Erschöpfende Spaltung mit *Pepsin-HCl* führt bei allen Substraten (mit Ausnahme von *Casein*) zu einem Wert von 4 für den Quotienten. Die durch inkomplette Pepsinspaltung gewonnenen Substrate wurden durch *Pankreasproteinase* weitergespalten u. lieferten dabei ebenfalls einen Quotienten von 4. Dagegen liefert die erschöpfende Spaltung der durch inkomplette *Pankreasproteinase*behandlung gewonnenen Substrate mit *Pepsin-HCl* einen Quotienten von 3. (Nature [London] 153. 250. 26/2. 1944. Jerusalem, Hebrew Univ., Dep. of Biol. and Colloid. Chem.) JUNKMANN. 4210

**Anne Beloff**, *Der Hautproteasehemmfaktor des Plasmas*. Blut wurde zentrifugiert u. die Wrkg. des im so gewonnenen Plasma enthaltenen Hemmfaktors (I. F.) best., indem Plasma 30 Min. bei 38° auf Extrakte von Aceton getrockneter Rattenhaut einwirkte. Die proteolyt. Aktivität dieser Präpp. wurde durch den bei deren Caseinverdauung entstehenden NH<sub>2</sub>-N bestimmt. Hierbei zeigten geringe Mengen von Ratten-, Pferde- u. Menschenplasma große Hemmwrkg. der proteolyt. Aktivität. Das Maximum von 70—80% lag bei 0,03 ml Plasma/ml Protease. Die Tatsache, daß größere Konz. keine verstärkte Wrkg. ergaben, wird mit der Anwesenheit einer 2., für den Faktor unempfindlichen Protease erklärt. Bei der Zugabe konstanter Plasmamengen zu wechselnden Fermentkonz. wuchs die Inaktivierung mit abnehmenden Hautmengen. Caseinzusatz schwächt die Hemmwrkg. des Plasmas. 10 Min. Erhitzen bei 65° oder 5 Min. bei 70° inaktivieren den Faktor. Plasma behält seine Antiproteasewrkg. nach 5std. Dialysieren gegen 1%ig. NaCl. Da Trichloroessigsäure den Faktor teilweise im akt. Zustand mit dem Plasmaeiweiß fällt, zum anderen der Trypsinhemmfaktor des Pankreas keine Wrkg. auf die Hautprotease hat, ist bewiesen, daß beide nicht ident. sind. Vorstehende Tatsachen lassen eine Proteinatur des Hemmfaktors vermuten. Da Schütteln mit Chlf. seine Wrkg. zerstört, wird auf Lipoidgeh. geschlossen. Der Faktor wird aus der löslichsten Albuminfraktion gefällt, die Hemmwrkg. ist nicht dem gesamten Eiweiß zu eigen. (Biochem. J. 40. 108—15. 1946. Oxford, Dep. of Biochem.) TÄNZLER. 4210

**R. Gordon Booth und J. B. Hutchinson**, *Eine schnelle colorimetrische Methode zur Bestimmung von Getreideproteinase*. Zerkleinerte Getreideproben werden extrahiert (schwacher Acetatpuffer + NaCl u. als Schutzmittel Merthiolat bes. geeignet). Das mitextrahierte native Getreideprotein ist gegen den Angriff der Proteinase sehr unempfindlich u. stört nicht. Als Substrat dient 1% Harnstoffdenaturiertes *Hämoglobin* (gepuffert auf p<sub>H</sub> 5,0). Das entstehende *Tyrosin* (I) u. *Tryptophan* werden unter Verwendung des FOLIN-CIOCALTEU-Reagens gemessen. Wie Verss. mit I ergaben, stört die Tyrosinase hierbei nicht. Zugegebenes I wird nach der Incubation mit dem Enzym-Substrat-Gemisch quantitativ wiedergefunden. (Biochem. J. 39. XVI. 1945.) HANS THIELE. 4210

**P. Boulanger**, *Über die Charakteristik der d(—)-Glutaminsäure mit Hilfe von d-Aminosäuredehydrase*. Wegen bestehender Widersprüche hinsichtlich des Verh. von d(—)-Glutaminsäure (I) gegenüber d-Aminosäuredehydrase (II) wurden die Bedingungen der Desaminierung von l(+)- u. d(—)-I untersucht. l(+)-I wird wie die anderen natürlich vorkommenden Aminosäuren in vitro durch II aus Schweine- niere nicht desaminiert, hingegen wird d(—)-I etwas weniger rasch als d(—)-Alanin, bis zu 30—40%, desaminiert. Auch noch in Konz. von 0,5 mg/cm<sup>3</sup>, selbst in Ggw. anderer Aminosäuren oder von Hydrolyseprodd. erfolgt Desaminierung in beträchtlichem Ausmaß. Sie äußert sich auch im vermehrten O<sub>2</sub>-Verbrauch u. in der Freisetzung von NH<sub>3</sub>, wobei die Werte um so besser übereinstimmen, je aktiver das Nierenpulver ist. Die besten Werte findet man bei einem p<sub>H</sub> nahe 8. Die Desaminierung erfolgt in der ersten Std. u. ist in 3—4 Std. beendet. Die Meth. ist unter bestimmten Bedingungen für die Identifizierung von d-Aminosäuren in Hydrolysaten auch unter dem weniger günstigen Fall der d(—)-I anwendbar. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 521—22. 1943. Lille, Inst. des recherches sur le cancer u. Inst. national d'hygiène.) LANGECKER. 4210

**P. Boulanger, G. Bizard und J. Vanlerenberghe**, *Über die physiologische Bedeutung der d-Aminosäuredehydrogenase*. d-Aminosäuredehydrogenase wurde im arteriellen n. venösen Blut von Kühen, Pferden, Schweinen, Meerschweinchen, Schafen, Kaninchen, Ochsen u. Menschen gefunden. Dieses Ferment desaminiert d-Aminosäuren unter NH<sub>3</sub>-Bildung. Bei diesem oxydativen Desaminierungsprozeß beträgt der O<sub>2</sub>-Verbrauch für jedes frei gesetzte Mol Ammoniak 0,5—1,0 Mol O<sub>2</sub>. Die d-Aminosäuredehydrogenase ist für den Intermediärstoffwechsel notwendig u. nimmt durch die NH<sub>3</sub>-Bldg. an der Regulierung des Säure-Basengleichgewichts im Blut teil. (Arch. int. Physiol. 54. 125—28. Sept. 1946. Lille, Fac. Serv. Physiol. et Biochem.) KIMMERLE. 4210

**H. Blaschko und Ruth Duthie**, *Substratspezifität von Aminoxydasen*. Die Oxydation von Dodecylamin u. Octadecylamin u. von 5 Diaminen mit 6, 8, 14, 16, 18 CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Aminoxydase (Kaninchenleber) u. durch Diaminoxydase (Schweineiere) wird untersucht. Dodecylamin wird durch Aminoxydase oxydiert, Octadecylamin nicht. Die Diamine mit 6 bzw. 8 CH<sub>2</sub>-Gruppen werden durch Diaminoxydase oxydiert, die Diamine mit 14, 16, 18 CH<sub>2</sub>-Gruppen nicht. Die letzteren werden jedoch von Aminoxydase angegriffen. Auf Grund der Ergebnisse werden die Bedingungen der Substratspezifität diskutiert. (Biochem. J. 39. 478—81. 1945. Oxford, Dep. of Pharmacol.) HEYNS. 4210

**H. Blaschko**, *Die enzymatische Oxydation von Mezcalin in Kaninchenleber*. Aminoxydase (I) enthaltende Meerschweinchenleberpräpp. greifen, im Gegensatz zu entspr. Präpp. aus Kaninchenleber, *Mezcalin*,  $\beta$ -3.4.5-Trimethoxyphenyläthylamin (II), nur sehr langsam an. Die oxydative II-Entaminierung unterscheidet sich von derjenigen typ. I-Substrate. Nachfolgende Unterschiede zwischen der Oxydation von II u. von *l-p-Sympatol* (III), einem typ. I-Substrat, machen eine I-Beteiligung bei der II-Oxydation unwahrscheinlich: sek.-Octanol, ein starker I-Inhibitor, stört die II-Oxydation nicht. Methylenblau hemmt in Konz., die die III-Oxydation vollständig blockieren, die von II nur geringfügig. II-Zusatz zu III in Sättigungs-Konz. bewirkt eine Steigerung der O<sub>2</sub>-Aufnahmegeschwindigkeit. (J. Physiology 103. 13P—14P. 29/9. 1944. Oxford, Dep. of Pharmacol.) K. MAIER. 4210

**Helen M. R. Epps**, *Die Entwicklung der Aminoxydaseaktivität menschlicher Gewebe nach der Geburt*. GALE [1941] fand, daß *Tyramin*-Gaben bei Ratten eine schwere Diarrhoe bedingen u. daß die Empfindlichkeit mit dem Alter abnimmt. Da auch im menschlichen Darm geeignete Bedingungen für die bakterielle Entstehung tox. Amine herrschen dürften, war die Unters. auf die Aminoxydase(I)-Aktivität in Abhängigkeit vom Alter von großer Bedeutung. An 58 Kinderleichen im Alter bis zu 9 Jahren wurde die I-Aktivität verschied. Gewebe (Leber, Niere, Duodenum, Ileum u. Colon) gemessen. Best. des O<sub>2</sub>-Verbrauchs in  $\mu$ l/Std./g Trockengewicht. Alle Gewebe zeigten innerhalb der Altersgruppen große Streuungen. Die mittlere Aktivität der Mucosa des Ileums zeigte keine Abhängigkeit vom Alter. In der Niere nimmt die Aktivität bis zum Alter von 3 Monaten zu u. bleibt dann konstant. 10 von 15 Kindern unter 1 Monat zeigten keine I-Aktivität der duodenalen Mucosa. Soweit vorhanden, ist aber keine Abhängigkeit vom Alter festzustellen. Obwohl die mittlere Aktivität des Colons während der ersten 3 Monate niedriger ist als bei älteren Kindern, läßt sich keine signifikante Abstufung in Abhängigkeit vom Lebensalter feststellen. Die Aktivität der Leber nimmt während der ersten 14 Tage um das Doppelte zu, mit zunehmendem Alter ist dann keine eindeutige Abstufung mehr zu erkennen. (Biochem. J. 39. 37—42. 1945. Cambridge, Med. Res. Council Unit for Chem. Microbiol., Biochem. Labor.) HANS THIELE. 4210

**C. Dumazert und J. Marquet**, *Über den biologischen Abbau des Glucosamins*. In Verss. mit Rattenmuskelbrei u. Bierhefe wurde mittels colorimet. Best. des Glucosamins (I) sein Abbau verfolgt (ELSON u. MORGAN [1933.]). Die Wrkg. des Muskelbreis zeigt sich erst mit einer Latenz, innerhalb der es zu Gewebsautolyse kommt, während sie bei Verwendung anderer Gewebe sofort erfolgt. Die Menge des gebildeten NH<sub>3</sub> geht parallel mit der Spaltung des I. Bierhefe führt ohne Autolyse zu Abbau, wobei das gebildete NH<sub>3</sub> <sup>2</sup>/<sub>3</sub> des I entspricht. Der während des enzymat. Abbaus aus I entstehende Körper ist noch nicht bekannt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 538—39. 1943. Fac. de méd. et de pharmac., Labor. de chim. biolog.) LANGECKER. 4210

**Gunnar Steensholt**, *Die Wirkung von einigen Pigmenten und Redoxsystemen bei der Atmung von Tiergewebe*. Die Beeinflussung der Gewebsatmung (Niere, Leber u.



Hoden von Ratten, Hefe) durch *Phthiocol* (I) (2,3-Dimethyl-1,4-naphthochinon, gelbes Pigment von *B. tuberculosis*), 2-Methyl-1,4-naphthochinon (II),  $\alpha$ -Oxyphenazin,  $\alpha$ -Methoxyphenazin (III), *N*-Äthyl- $\alpha$ -oxyphenazin (IV) u. *Pyocyanin* (V) (*N*-Methyl- $\alpha$ -oxyphenazin) wird mit der BARCROFT-WARBURG-Technik untersucht. Während I u. III keinen Einfl. auf die Gewebsatmung haben, erhöht II den O<sub>2</sub>-Verbrauch der Leberzellen sehr stark. IV u. V wirken nur in Phosphat-RINGER-Lsg. bei Leberzellen gleich. IV hat aber keinen Effekt bei Zellen mit einer Atmung, welche die aerobe Glykolyse nicht hemmt (Niere). IV unterscheidet sich weiter von V dadurch, daß die Ggw. von Glucose zur Atmungssteigerung nicht nötig ist. Weiterhin wird der O<sub>2</sub>-Verbrauch der Hodenzellen durch IV nicht gefördert. (*Acta physiol. scand.* 11. 318—24. 20/6. 1946. Kopenhagen, Univ., Biochem. Inst.)

KIMMERLE. 4210

W. Froentjes, *Über den Einfluß von Phenylalkylaminen auf die Sauerstoffaufnahme von Hirngewebe. dl-, d- u. l- $\beta$ -Phenylisopropylamin (Benzedrin) (I) zeigen weder hinsichtlich der Vergiftung der Glucoseoxydation in Hirngewebe noch bezüglich der Hemmung der vergiftenden Wrkg. von Tyramin bei dieser Oxydation merkbare Unterschiede.  $\alpha$ -Phenylpropylamin wirkt bei den genannten Rkk. deutlich, aber weniger stark im gleichen Sinne wie I. Doch erweist sich die d-Form dieses Amins als ca. 20% stärker wirksam als die l-Form. Darmpräpp. werden durch d- u. l-I gleich stark beeinflusst, dagegen erweisen sich bei der Behandlung von Narkolepsie bei Kindern d- u. dl-I als ungefähr 3mal so wirksam wie das l-Isomere. (*Enzymologia* [Den Haag] 10. 216—19. 30/4. 1942. Groningen, Univ., Anorg. Chem. Labor.)*

KIMMERLE. 4210

C. E. Coulthard, R. Michaelis, W. F. Short, G. Sykes, G. E. H. Skrimshire, A. F. B. Standfast, J. H. Birkinshaw und H. Raistrick, *Notatin: eine antibakterielle Glucose-Aerodehydrase von Penicillium notatum Westling und Penicillium resticulosum sp. nov.* Vff. geben eine ausführliche Übersicht über die Entstehung, Isolierung, Reinigung u. Eigg. des *Notatins* (I) (früher *Penicillin A* genannt), einer antibakteriellen Substanz aus dem Kulturfiltrat von *Penicillium notatum Westling*, die sich vom *Penicillin* dadurch unterscheidet, daß sie nur in Ggw. von Glucose wirksam ist. I ist ein Enzym von Flavoproteincharakter, das die Oxydierung der Glucose zur Gluconsäure durch den Luft-O<sub>2</sub> unter H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bldg. katalysiert. *Staphylococcus aureus* wird durch I in vitro noch in einer Verdünnung von 1 : 100000000 vollständig gehemmt, wobei das in Ggw. von Glucose entstehende H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> die Hemmung bedingt. Dementspr. wird die antibakterielle Wrkg. des I durch *Katalase* aufgehoben. Die Glucose kann durch andere Zucker (z. B. *d*-Xylose u. *d*-Mannose) in gewissem Maße ersetzt werden, jedoch zeigt die Glucose höhere Aktivität. Eine antibakterielle Substanz des *Penicillium resticulosum sp. nov.* ist höchstwahrscheinlich mit dem I identisch. (*Biochem. J.* 39. 24—36. 1945. London, School of Hygiene and Trop. Med., Div. of Biochem.)

HANS THIELE. 4210

Frederick Bernheim und Mary L. C. Bernheim, *Die Bindung in vitro von Phenol durch die Meerschweinchenleber.* Für die Bindung bzw. für das Verschwinden von Phenol im Lebergewebe ist ein thermolabiles Enzymsyst. verantwortlich. Bei S-Mangel tritt keine Bindung auf, *Cystin* u. *Methionin* können nicht als S-Quelle verwendet werden. Mol., 300 beeinflusst nicht die Bindungsmenge, hemmt aber den Abbau. (*J. Pharmacol. exp. Therapeut.* 78. 394—99. Aug. 1943. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med., Dep. of Physiol. and Pharmacol. and Biochem.)

LÜPNITZ. 4210

L. H. Lampitt und D. H. F. Clayson, *Die Natur der Ascorbinsäureoxydase.* I. Mitt. *Eine Kritik der Kupfer-Protein-Theorie.* Eine Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Alkaliphosphat u. Spuren von ionisiertem Cu enthaltende Lsg. katalysiert die Oxydation der Ascorbinsäure (I) u. wird bei 55° ganz oder teilweise inaktiviert. Da alle Komponenten auch in der lebenden Zelle vorkommen, wurde die Möglichkeit einer Identität dieser synthet. I-Oxydase mit der natürlichen, wie auch die eventuelle Abhängigkeit der I-Oxydierung in der Zelle vom Cu<sup>2+</sup> erwogen. Die Cu-Protein-Theorie basiert hauptsächlich auf den konstanten Beziehungen zwischen Cu<sup>2+</sup> u. Aktivität. jedoch liegt zur Zeit noch keinerlei Hinweis für die Funktion des Proteinkomplexes vor, der von verschied. Autoren isoliert wurde. Die katalyt. Aktivität dürfte von dem Ionisationsgrad des Cu abhängen, wenn nicht die Proteinfraktion gewisse Sekundär-Rkk. beschleunigt oder verzögert. STOTZ, HARRER u. KING (C. 1937. II. 2374.) fanden für natürliche I-Oxydase-Präpp. sowie für synthet. Cu-Proteinkomplexe geringere Aktivität als für äquivalente Cu<sup>2+</sup>-Konz., während STRAUB (vgl. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 254. [1938.] 203.) diese Ergebnisse an Hand

weniger Daten bestreitet. Seine Methodik wird nur unzulänglich beschrieben. Er fand, daß I-Oxydase-Präpp. aus Gurken aktiver waren als deren gelöste Asche. Da das Ca-Phosphat in biol. Fll. in Form von lockeren Proteinkomplexen vorkommen dürfte, könnte das Cu in ähnlicher Umgebung vorliegen wie in der synthet. I-Oxydase. (Biochem. J. 39. XV. 1945.)  
HANS THIELE. 4210

L. H. Lampitt, D. H. F. Clayton und E. M. Barnes, *Die Natur der Ascorbinsäureoxydase*. 2. Mitt. *Die Reaktionen zwischen ionisiertem Kupfer, Kaliumphosphat und Calciumphosphat*. (1. vgl. vorst. Ref.) Um die Wrkgg. des Cu<sub>2</sub><sup>+</sup> in biol. Systemen festlegen zu können, untersuchten Vff. die Löslichkeit des Cu in Ggw. von Phosphat. K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> im Überschuß beeinträchtigte die Löslichkeit kaum (wahrscheinlich Bldg. von Doppelsalzen), diese nahm jedoch oberhalb pH 9,0 schnell ab. Die Cu<sup>2+</sup>-Konz. reichen in einem weiten Bereich für die katalyt. Wrkg. auf die Ascorbinsäure aus. Ca beeinflusst die Löslichkeit des Cu in K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> unter pH 7,0 wenig, bei höheren pH-Werten jedoch beträchtlich (bei pH 8,75 nahezu völlige Ausscheidung des Cu). Das Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Gel nimmt das Cu<sup>2+</sup> aus der Lsg. u. gibt dafür Ca<sup>2+</sup> ab, fungiert also als Basenaustauscher. Das Cu kann aus diesem Komplex durch K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> wieder gelöst werden (abhängig vom pH). Das Gel kann ferner durch Einleiten von CO<sub>2</sub> gelöst u. durch Austreiben des CO<sub>2</sub> (Luft oder Hitze) wieder gefällt werden. Dabei wird die katalyt. Aktivität gemindert. Wenn Kohlsaft mit CO<sub>2</sub>-freier Luft belüftet u. dann im Vakuum (unter 40°) eingengt wurde, war trotz der CO<sub>2</sub>-Ausreibung kein Aktivitätsverlust festzustellen. Wenn also die Aktivität vom Cu abhängt, dürfte die Fällung des Cu<sup>2+</sup> durch andere Faktoren als durch HCO<sub>3</sub> verhindert werden. Organ. Säuren, wie z. B. Citronensäure, die im Kohlsaft nachgewiesen werden konnte, dürften eine solche Wrkg. haben. Diese Verhältnisse werden gegenwärtig untersucht. (Biochem. J. 39. XVI. 1945.)  
HANS THIELE. 4210

D. Keilin und E. F. Hartree, *Die Eigenschaften der Azidkatalase*. Katalase (I) geht mit Aziden (z. B. NaN<sub>3</sub>) reversible Verb. ein, bei denen das Hämatin-Fe ebenso wie bei der freien I III-wertig ist. Bei der Bldg. dieser Verb. erfordert jedes Fe-Atom des I-Hämatins 1 Mol. Azid. Azid-I ähnelt freier I bzgl. Farbe, Absorptionsspektr. (Maximum ca. 625 mμ), magnet. Suszeptibilität u. Widerstand gegenüber Red.-Mitteln, wie z. B. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Bei H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zugabe zu Azid-I schlägt die Farbe von grünlich braun nach rot um u. es treten 2 neue Absorptionsbanden bei 587 bzw. 559 mμ auf, wogegen die ursprüngliche Bande bei 625 mμ verschwindet. In der auf diese Weise erhaltenen Verb. ist das Fe II-wertig; hierfür werden folgende Beweise angeführt: 1) die Verb. ist nur in Abwesenheit von O<sub>2</sub> stabil; in Ggw. von O<sub>2</sub> wird sie rasch zur ursprünglichen Azid-I reoxydiert; 2) Analog anderen Fe-Derivv. des Hämatins reagiert die Verb. mit CO unter Bldg. einer definierten Verb., die an der Luft stabiler ist; 3) die Zers. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch Azid-I wird durch CO inhibiert, durch Licht wird diese Inhibitorwrkg. jedoch aufgehoben; 4) Cyanid hat eine erheblich größere Affinität gegenüber I als Azid u. kann dieses daher aus Fe(III)-Azid-I verdrängen. Nach Behandeln von Azid-I mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zeigt Cyanid diesen Effekt jedoch nicht; 5) im Gegensatz zur Ansicht von THEORELL u. AGNER (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 16. [1942.] Nr. 7. 1.) ist das Absorptionsspektr. der red. Azid-I anders als das von Fe(III)-CN-I; 6) die von den genannten Autoren durchgeführten Messungen der magnet. Suszeptibilität der Verb. in N<sub>2</sub> u. CO stehen in keinerlei Widerspruch zur Annahme, daß Fe in II-wertigem Zustand vorliegt. — Die enge Verwandtschaft der Eigg. von Azid-I u. freier I legt die Annahme nahe, daß die katalyt. Zers. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch I einen Reduktions-Oxydations-Kreisprozeß einschließt, wie es für Azid-I festgestellt wurde. (Biochem. J. 39. 148—57. 1945. Cambridge, Univ., Molteno Inst.)  
H. v. PEZOLD. 4210

M.-F. Jayle, *Über die Konstitution, den Wirkungsmechanismus und die biologische Rolle der Peroxydasen und Katalasen*. Die von WILLSTÄTTER u. STOLL aus Rettichen erhaltenen, konz. u. durch Adsorption gereinigten Präpp. sind stark braun gefärbt u. zeigen eine Absorption zwischen 4—450 mμ. Durch Red. mittels Hydrosulfid in Ggw. von Pyridin scheinen die Bande im Gelben u. Grünen mit denen von Hämochromogen aus Häm in (I) ident. zu sein. SUMNER u. DOUNCE haben aus Leber krist. Katalase (II) erhalten. Ihre Lsgg. besaßen alle Eigg. der Proteine, die quantitative Analyse ergab N 15,5, Fe 0,085 ± 0,025, Cu 0,02 — 0,03%. Die Spaltprodd. von II besaßen die gleichen Extinktionswerte wie I, sie waren ident. mit der prosthet. Gruppe von HbO<sub>2</sub>. AGNER isolierte durch fraktionierte Fällung mit Trichloressigsäure bei pH 5,2, dann 4,6 zwei Fraktionen, die eine mit einem Fe-Geh. von 1<sup>0</sup>/<sub>00</sub>, die eine mit einem Cu-Geh. von 1,6<sup>0</sup>/<sub>00</sub>. Es scheint, daß die Struktur des Mol. der II analog ist dem von Hämoglobin (III). Bes. interessant ist die Feststellung der



strukturellen Identität der prosth. Gruppen der II u. der *Peroxydasen* (IV) mit denen von III, *Cytochrom c* u. dem roten Ferment von WARBURG. Fe in II u. IV ist 3wertig u. ein essentielles Element. II u. IV unterscheiden sich von einander nur durch ihr spezif. Proteid. Ausführliche Besprechung der Theorien über die Konst. der *Peroxyde*, sowie die mineral. Katalyse ihrer Oxydationsreaktionen. — *Hämatin* (V) besitzt nicht nur IV-ähnliche Eigg., es ist auch geeignet,  $H_2O_2$  zu zerstören u. mol.  $O_2$  zu aktivieren. Nur geringfügige Modifikationen der Struktur von V können diese Eigg. beträchtlich verändern. — Kombiniert man V mit *Globin*, so bildet sich 1 Mol. *Methämoglobin* (VI), welches dem Schema von G. BERTRAND u. WILLSTÄTTER entspricht: Coenzym-Apoenzym. Die Katalyse von VI ist die gleiche wie die des Fe-Ions, seine Aktivität 10000 mal geringer als die eines akt. Präp. von IV. In Ggw. einer Substanz, die sich durch  $H_2O_2$ , das sich im Verlauf einer *Dehydrodrase*-Aktion gebildet hat, erreicht der gesamte Verbrauch von  $O_2$  ungefähr das Doppelte der Theorie, wenn eine IV sich im Milieu befindet. Die Rolle der *Katalase* scheint mehr komplexer Art zu sein. Es ist möglich, IV durch II zu ersetzen. II kann die Oxydation von A. in Ggw. von  $H_2O_2$  aus  $BaO_2$  u.  $Ca(OH)_2$  oder *Äthylhydroperoxyd* katalysieren. Die Rolle des III ist noch in der Schwebe. Es ist unmöglich anzunehmen, daß die Bedeutung von II, III u. IV mit der Beseitigung von  $H_2O_2$  erschöpft ist. (Bull. Soc. Chim. biol. 23. 162—83. April/Juni 1941.) AMAN. 4210

**Robert R. Thompson**, *Einfacher Apparat zur Katalasebestimmung*. Die App. besteht aus einem 50 ml-Erlenmeyerkolben mit geteiltem Boden, an den ein U-Rohr-Manometer angeschlossen ist. An dem Übergangsstück zwischen Kolben u. Manometer befindet sich ein durch Quetsch- oder Einweghahn absperrbares Glasrohr. 1 g Material wird mit 0,6 g  $CaCO_3$ , 1 g Sand u. 10 ml W. verrieben. 1 ml Extrakt wird in die eine, 2 ml  $H_2O_2$  in die andere Seite des Kolbens pipettiert. Hat der Kolben im konstanten Wasserbad 20° erreicht, so wird der Quetschhahn geschlossen (Manometer auf 0) u. der App. geschüttelt. Nach 2 Min. wird die Menge an freigesetztem  $O_2$  am Manometer abgelesen. Das Verf. ist für qualitative u. halbquantitative Zwecke brauchbar. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 585. 15/7. 1942. Geneva, N. Y., New York State Agr. Exp. Stat.)

DRESSLER. 4210

**S. Bergström**, *Über die Oxydation der Linolsäure mit Lipoxydase*. (Vgl. C. 1946. II. 2070.) Mit einem nach THEORELL, BERGSTRÖM u. ÅKESON (Ark. kem., Mineralog. Geol., Ser. A 19. [1944.] Nr. 6.) dargestellten Präp. von Sojalipoxydase + Aktivator wurde die enzymat. Oxydation von Na-Linolat (I) bei pH 7—9 untersucht. Wiederholte Enzymzugabe während der Rk. war erforderlich, da das Enzym während seiner Tätigkeit rasch inaktiviert wird. Bis zur Aufnahme von 1 Mol  $O_2$  pro Mol I ließ sich prakt. quantitative Peroxydbildung feststellen; ebenso nehmen bis zur  $O_2$ -Aufnahme 0,6 Mol die mol. Extinktion bei 232  $\mu$  im Rk.-Prod. linear zu; eine weitere schwächere Absorptionsbande trat bei 270—280  $\mu$  auf, u. zwar schon vor der chromatograph. Adsorption (vgl. l. c.). In einem präparativen Ansatz wurde bei Vers.-Ende die angesäuerte I-Lsg. ausgeäthert, das Rk.-Prod. mit  $PtO_2$  in A.-A. katalyt. hydriert, mit Diazomethan verestert u. an  $Al_2O_3$  chromatographiert. Wiederum wurden 9- u. 13-Oxystearinsäure isoliert, während die 11-Oxysäure wiederum vermisst wurde. Auch bei der enzymat. Oxydation von Linolsäure u. anschließender Hydrierung entstehen in kleineren Umfang Prodd. von  $\alpha$ -Glykolstruktur, die nicht weiter untersucht wurden. Im großen ganzen zeigt sich weitgehende Übereinstimmung von enzymat. Oxydation u. Autoxydation der Linolsäure bzw. ihres Esters; bemerkenswert ist jedoch die leichte Bldg. des konjugierten Dienketons im ersten Falle. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 21. Nr. 15. 1—8. 1945. Stockholm, Med. Nobelinst., Biochem. Abt.) FRANKE. 4210

**F. Schlenk, A. Fisher und E. E. Snell**, *Inaktivierung von Glutamin-Asparagin-Transaminase durch Bestrahlung*. Die Inaktivierung der *Glutamin-Asparagin-Transaminase* (I) durch UV- u. Sonnenlicht entspricht der Strahlenempfindlichkeit von Vitamin B<sub>6</sub>, das möglicherweise als prosth. Gruppe von I fungiert. Nachträgliche Zugabe von Vitamin B<sub>6</sub>-Komponenten reaktiviert nicht. Röntgenstrahlen sind wirkungslos. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 61. 183—85. Febr. 1946. Houston, Tex., Univ., M. D. Anderson Hosp. for Cancer Res.; Madison, Wis., Univ., Coll. of Agric., Dep. of Biochem.) SPEYER. 4210

**Sven Darling**, *Kinetische und thermodynamische Untersuchungen des Transaminaseprozesses*. Die Transaminaserk.: *l*-Glutaminsäure + Brenztraubensäure =  $\alpha$ -Ketoglutarinsäure + *l*-Alanin, erreicht das Gleichgewicht entsprechend einer Rk. 1. Ordnung nach folgender Gleichung:  $\ln [1 - (a/a_0)] = -kt$ . Die Gleich-

gewichtskonstante (k) bei 35° u. 25° ist 2,07 u. der Temperaturkoeffizient  $Q_{30}$  ist 2,29. Daraus wird eine Aktivierungsenergie E von 15110 Cal berechnet. Die Rk.-Energie  $\Delta H$  beträgt 0 Cal u. die freie Energie  $\Delta F$  ist  $-0,43$  Cal (25°) u.  $-0,45$  Cal (35°). Die freie Energie des bivalenten  $\alpha$ -Ketoglutarsäureions u. des univalenten Brenztraubensäureions betragen:  $\Delta F_{KGS} = -183,8$  Cal (25°) u.  $\Delta F_{BTS} = -110,5$  Cal (25°). (Acta physiol. scand. 10. 150—61. 29/9. 1945. Aarhus, Univ., Biochem. Inst.) KIMMERLE. 4210

**H. Blaschko**, *Beobachtungen an Cysteinsäure-Decarboxylase*. Leberextrakte von Ratten, die unter *Aneurin(I)*-Mangel gehalten worden waren, zeigten eine beträchtliche Abnahme in der Aktivität der *Cysteinsäure-Decarboxylase (II)*, die durch Zugabe von *I* oder *Coccarboxylase* in vitro nicht aufgehoben werden konnte. Bei mangelhafter Ernährung waren die *II*-Werte gleichfalls stark herabgesetzt; wurde gleichzeitig *I* (12  $\gamma$ /Tag) gegeben, so lagen die Werte noch niedriger. Der *I*-Mangel ist also nur indirekt für die herabgesetzte *II*-Aktivität verantwortlich. Die Befunde von MEDES u. FLOYD (C. 1946. II. 650), wonach die Nieren von Ratten *II* enthalten, konnten nach der manometr. Meth. nicht bestätigt werden. *l*-Cysteinsäure (*III*) ist das einzige bekannte Substrat der *II*. *dl*-Homocysteinsäure (*IV*) wurde durch *II*-Präpp. (Hund, Ratte) nicht decarboxyliert, jedoch wurde die Decarboxylierung der *III* durch die *IV* vermindert. Vf. konnte weiter zeigen, daß die Entfernung eines bei  $pH$  4,5 entstandenen Nd. eines Hundeleberpräp. die Aktivität nicht herabsetzt, es gelang ihm, ein akt. Aceton-getrocknetes Präp. zu erhalten. (Biochem. J. 39. 76—78. 1945. Cambridge, Unit of Anim. Physiol.; Oxford, Dep. of Pharmacol.)

HANS THIELE. 4210

**R. A. Peters, H. M. Sinclair und R. H. S. Thompson**, *Eine Analyse der Inhibition der Pyruvatoxydation durch Arsenverbindungen in Beziehung zur Enzymtheorie der Vesication*. Die Empfindlichkeit von verschied. zum Kohlenhydratstoffwechsel gehörigen respirator. Enzymsystemen gegenüber 3wertigen As-Deriv. wurde im Zusammenhang mit der „Enzymtheorie“ der Vesication (Blasenbildg.) untersucht. — Als empfindlichstes erwies sich das Pyruvat (*I*)-Oxydase-System, während die *I*-Dehydrogenase empfindlicher als die anderen Dehydrogenasen, aber weniger empfindlich als das gesamte Oxydasesyst. des Gehirns ist. — Ferner zeigte sich, daß Lewisit im allg. toxischer als Arsenit ist. — Da keines der bis jetzt bekannten, zum *I*-Oxydasesyst. gehörigen Coenzyme empfindlich ist, kann angenommen werden, daß der Angriff bei einer Proteinkomponente des Syst. erfolgt. — Weiter wird festgestellt, daß der Pyruvat Spiegel des Blutes bei mit Arsenit oder Lewisit vergifteten Tieren beträchtlich erhöht ist. — Aus den Vers.-Resultaten kann der Schluß gezogen werden, daß die Enzymtheorie der Vesication zu Recht besteht u. daß der erste Angriffspunkt der Arseniderv. die Pyruvatoxydation ist. (Biochem. J. 40. 516—24. 1946. Oxford, Dep. of Biochem.)

H. v. PEZOLD. 4210

**C. Long**, *Durch Fumarat katalysierte Pyruvatoxydation im Taubengehirn*. Vf. untersuchte den fördernden Einfl. von Fumarat (*I*) auf den  $O_2$ -Verbrauch von Taubengehirn mit Pyruvat (*II*) als Substrat in der BARCROFT-App. u. fand, daß dieser nur in Ggw. von Phosphat u. Adenin-Nucleotid vorhanden ist. Die Abnahme des als Substrat dienenden *II* ist bei Ggw. von *I* etwas verzögert, da *I* selbst zu *II* oxydiert wird. Trotz gesteigerter  $O_2$ -Aufnahme findet kein vermehrter *II*-Abbau statt. Vf. erklärt das damit, daß *I* nicht direkt die *II*-Oxydation katalysiert, sondern auf einige bei der *II*-Oxydation entstehende Intermediärprod. wirkt. (Biochem. J. 40. 278—83. 1946. Belfast, Queen's Univ., Dep. of Biochem.) HELGE. 4210

**C. Long**, *Fumarsäureoxydation durch Taubenhirnpräparate*. Die Zugabe geringer Mengen Fumarat zu einer in vitro atmenden dialysierten Taubenhirnsuspension bewirkte einen erhöhten  $O_2$ -Verbrauch. Bei atmemdem kleingehacktem Hirngewebe wurde dieser Effekt nicht beobachtet. In Ggw. von Arsenit wurde in quantitativ bestimmbarer Menge Brenztraubensäure gebildet. Diese Brenztraubensäurebildg. wird durch anorgan. Phosphat katalysiert u. durch Malonat stark inhibiert, während Adenin-Nucleotid keine Wrkg. zeigt. Unter anaeroben Bedingungen mit Methylenblau als H-Acceptor erhielt Vf. im wesentlichen ähnliche Ergebnisse, doch zeigten sehr kleine Malonatkonz. hier eine leichte katalyt. Wirkung. — *l*-Malat zeigte unter den gewählten Vers.-Bedingungen ein dem Fumarat analoges Verhalten. (Biochem. J. 39. 143—48. 1945. Belfast, Queen's Univ., Dep. of Biochem.)

H. v. PEZOLD. 4210

**C. Lutwak-Mann und A. M. Barrett**, *Beziehung zwischen Glykolyse und Intaktheit des Gewebes bei der Magenschleimhaut*. Die Glykolyse der Magenschleimhaut



der Ratte wurde an Schnitten manometr. u. chem. untersucht. Unter anaeroben Bedingungen bildete die Schleimhaut bei Glucosezusatz Milchsäure (0,6 mg Milchsäure, durch 10 mg Trockengewicht/Std.), ohne Glucosezusatz blieb diese Bldg. aus, die Schleimhaut wurde geschädigt u. abgebaut. Auch histolog. ließ sich dieses verschied. Verh. verifizieren. Außer Glucose konnte nur *Mannose* den Schleimhautabbau verhindern, während *Fructose*, *Galaktose*, *Glykogen*, *Lactat*, *Brenztraubensäure*, *Hexosephosphate*, *Cozymase*, *ATP*, *Nicotinamid* u. *Guanosin* keine entspr. Wrkg. zeigten. Unter aeroben Bedingungen war die Schleimhaut von Glucose unabhängig, sie zeigte starke O<sub>2</sub>-Aufnahme ohne Zusatz von Substrat. (Biochem. J. 40. V—VI. 1946.)  
WOLFGANG ALBRECHT. 4210

**Benton B. Westfall**, *Die Reduktion von symmetrischem Trinitrotoluol durch ein Präparat von Bernsteinsäuredehydrase. Bernsteinsäuredehydrase* (I), aus gefrorenen Rinderherzen gewonnen, red. symm. Trinitrotoluol rasch zu einer Verb., die sich beim Diazotieren u. Kuppeln wie 2,6-Dinitro-4-aminotoluol verhält. Die Red. [pH-Optimum 7,4 (Phosphat), 37,5°] wird durch Zusätze in gleicher Weise beeinflusst, wie dies für Wrkg. der I auf Bernsteinsäure bekannt ist. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 79. 23—26. Sept. 1943. U. S. Public Health Serv., Nat. Inst. of Health.)  
HESE. 4210

**E. A. Evans jr.**, **Birgit Vennesland** und **Louis Slotin**, *Der Mechanismus der Kohlendioxydfixierung in zellfreien Extrakten von Taubenleber*. (Vgl. C. 1943. II. 1817.) Man kann zellfreie Taubenleberextrakte gewinnen, die Enzymsysteme enthalten, welche an der Anfangs-Rk. der CO<sub>2</sub>-Fixation beteiligt sind. Sie enthalten ein hitzeempfindliches Syst., das durch Mn-Ionen aktiviert wird u. die Decarboxylierung der Oxalessigsäure katalysiert. Diese Oxalessigsäure-Carboxylase ist offenbar auch an der Carboxylations-Rk. beteiligt. Die wss. Extrakte, die dieses Enzymsyst. enthalten, stellen ein so einfaches Syst. dar, daß die chem. Rkk., die ablaufen, in ihren reinen Bedingungen vollständig beschrieben werden können. Es wird der Schluß gezogen, daß die Anfangs-Rkk., die die CO<sub>2</sub>-Fixation durch die Taubenleber in sich schließt, die WOOD-WERKMANN-Rkk. ist, nämlich die Kondensation von CO<sub>2</sub> u. Brenztraubensäure zu Oxalessigsäure (vgl. WOOD u. Mitarbeiter, C. 1942. I. 1156 u. C. 1942. II. 2714). In der Diskussion der Resultate wird ein Vgl. der Carboxylierung von Brenztraubensäure im tier. Gewebe mit der photosynthet. Verwertung des CO<sub>2</sub> in der Pflanze durchgeführt. (J. biol. Chemistry. 147. 771—83. März 1943. Chicago, Univ., Dep. of Biochem.)  
LANGECKER. 4210

**K. Guggenheim**, *Die Wirkung von verschiedenen chemischen und physikalischen Einflüssen auf die dehydrierenden Enzyme von Eberthella typhosa*. Die Aktivität der Dehydrasen (59 Substanzen wurden getestet) nimmt allg. ab bei 1). UV-Bestrahlung, 2. Einw. von NaCl-Lsgg., 3. wiederholtem Ausfrieren u. Auftauen sowie 4. Autolyse der Bakterien. Bei 2. u. 3. wird Ameisensäuredehydrase nicht beeinflusst, während bei 4. die Milchsäuredehydrase ihre Aktivität beibehält. Man nimmt an, daß die letzten beiden Dehydrasen unabhängig von der Zellstruktur wirken können, während die übrigen an die intakte Zelle gebunden sind. (Biochem. J. 39. 419—23. 1945. Jerusalem, Hebrew Univ., Dep. of Hygiene and Bact.)  
SCHÜTTE. 4210

**Kenneth C. Robbins**, *Prothrombase und Thrombase*. 1. Mitt. *Herstellung und Reinigung*. Beschrieben wird eine Modifikation der Meth. von MELLANBY (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 113. [1933.] 93.), wobei die *Prothrombase* aus verd. Plasma durch Essigsäure bei pH 5,3 ausgefällt wird. Die Meth. kann angewendet werden auf Oxalsäure- bzw. Citronensäure-Plasma von Rindern sowie auf Oxalsäureplasma von Schafen, nicht aber auf derartige Plasmen von Mensch u. Schwein. Beim Fraktionieren der Thrombase mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird die Wrkg. in der durch 46—64% Sättigung gefällten Fraktion gefunden. Das beste Präpp. enthält 1000 Einheiten je mg N. (Arch. Biochemistry 6. 69—74. Jan. 1945. Chicago, Univ. of Illinois, Coll. of Med.)  
HESE. 4210

**Kenneth C. Robbins**, *Prothrombase und Thrombase*. 2. Mitt. *Chemische Zusammensetzung, Beziehung und Chemie der Aktivierung von Prothrombase*. (1. vgl. vorst. Ref.) Prothrombase (I) des Rindes bildet Präzipitine, welche mit I, Thrombase (II), Fibrinogen sowie Euglobin (III) reagieren. II bildet Präzipizine, welche mit I, II u. III reagieren. In einigen (3 von 7) Fällen bildet II auch Präzipitine, welche zeigen, daß wahrscheinlich Fibrinogen vorhanden ist, u. zwar mehr als Verunreinigung denn als wesentlicher Teil des Komplexes. I enthält mindestens zwei Plasmaproteine; Fibrinogen u. III; II enthält nur III. — Bei Vers. einer Adsorption an III konnte nicht zwischen I u. II differenziert werden. — Das oder die Antigene sind artspezifisch. — Beim Fraktionieren von I mit Ammoniumsulfat

bildet sich II; hierzu ist Ca<sup>++</sup> nicht erforderlich. — Vf. hält I für einen Komplex aus Fibrinogen + III + X; dieser wird durch Abspalten des Fibrinogens in akt. II umgewandelt. (Arch. Biochemistry 6. 75—84. Jan. 1945.) HESSE. 4210

Charles A. Zittle, *Der Einfluß von Ribonucleinase auf Bernsteinsäuredehydrase und Cytochromoxydase*. Der vom Vf. bestätigte Befund von ADLER, EULER u. SKARZYNSKI (C. 1944. I. 768), daß Bernsteinsäuredehydrase (I) durch Adenylsäure u. Adenosin gehemmt wird, ließ es möglich erscheinen, daß die von POTTER u. ALBAUM (J. gen. Physiol 26. [1943.] 443) gefundene Hemmung von I sowie von Cytochromoxydase (II) auf einer Bldg. von hemmenden Mengen von Nucleotiden ALBAUM (Journ. Gen. Physiol. 26. [1943.] 443) gefundene Hemmung von I sowie von Cytochromoxydase (II) auf einer Bldg. von hemmenden Mengen von Nucleotiden beruht. Nach neuen Verss. trifft dies nicht zu. — Dabei wurde festgestellt, daß II von Mononucleotiden nicht gehemmt wird. (J. Franklin Inst. 240. 504—05. Dez. 1945.) HESSE. 4210

E. S. Cook und M. N. Morgan, *Der Einfluß einiger gesättigter Fettsäuren auf die Respiration von Bäckerhefe*. Durch Zugabe von nichttox. Konz. gesättigter Fettsäuren konnte in Hefesuspensionen eine zunehmende O<sub>2</sub>-Aufnahme beobachtet werden. Mit zunehmender C-Kette wurde auch eine höhere Aktivität der Respiration festgestellt, allein Stearinsäure erniedrigt die Werte. Gefundene Ketonkörper lassen den Schluß zu, daß durch die Hefe eine Fettoxydation erfolgt. (Biochem. J. 34. 15—20. 1940. Cincinnati, Ohio, Inst. Divi Thomae.) GERTH. 4270

Stefan Secăreanu und Elena Crăciunescu, *Einige Beobachtungen zur phytochemischen Reduktion von 4-Nitrosoantipyrin*. Bei Einw. von frischer oder getrockneter Bierhefe auf 4-Nitrosoantipyrin findet sowohl in Ggw. als auch in Abwesenheit von Zucker vollständige Red. der Nitrosogruppe statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in beiden Fällen gleich. Unter den Reduktionsprod. können nur ~ 10% 4-Aminoantipyrin nachgewiesen werden (isoliert als Trinitrobenzylidenverbindung). Bei Zusatz von Alkoholdehydrase erfolgt ebenfalls Red., jedoch konnte kein Aminoantipyrin isoliert werden. Vf. nehmen an, daß die Red. organ. N-Verbb. direkt über enzymat. Zellrkk. verläuft, ohne Zusammenhang mit der alkoh. Gärung. Trinitrobenzaldehyd wird in wss. Lsg. in Ggw. von Glucose vollständig red.; die hierbei entstehenden Mengen Alkohol sind unabhängig von den red. Mengen. (Bul. Soc. Ştiinţe Cluj, România 9. 487—92. Nov. 1943.) STEINMIG. 4270

E. J. Conway und E. O'Malley, *Das Wesen des Kationenaustausches während der Hefegärung mit Bildung von 0,02 n H-Ion*. (Vgl. C. 1946. I. 66.) Im ungepufferten Syst. finden Vf. eine enge Beziehung zwischen der K<sup>+</sup>-Konz. u. der H<sup>+</sup>-Bildung. Bei n/100 bis n/2/K<sup>+</sup>-Konz. wird ein p<sub>H</sub> von 1,78 oder weniger erreicht. Das Optimum des K<sup>+</sup>-Austausches liegt bei 10 mg K<sup>+</sup>/100 ml. Während der Gärung lassen die Hefezellwände K<sup>+</sup> u. Cl<sup>-</sup> leicht passieren, während Na<sup>+</sup> schlecht diffundiert. Durch Zufügen von Fluoriden, Cyaniden, Arsenik u. Monojodessigsäure als Inhibitoren fanden Vf. als Hauptquelle der H<sup>+</sup>-Bldg. die durch Abbau der Kohlenhydrate (Glucose) entstehende Pyrophosphorsäure u. nicht die gleichfalls gebildeten Ketsäuren. (Biochem. J. 40. 59—67. 1946. Dublin, Univ. Coll., Dep. of Biochem.) HOPPE. 4270

A. Gottschalk, *Der Mechanismus der selektiven Vergärung von d-Fructose aus Invertzucker durch Sauternes-Hefe*. Die n. Rk. lebender Hefezellen gegenüber Invertzucker ist die bevorzugte Vergärung von d-Glucose; sie resultiert aus der ungleichmäßigen Verteilung der Hexokinase zwischen der d-Glucose u. der d-Fructofuranose, wobei die höhere Konz. der Aldose die größere Affinität der Fructofuranose gegenüber dem Enzym kompensiert. — Die selektiven Eigg. von Sauternes-Hefe gegenüber Invertzuckerfructose beschränken sich auf die intakte Zelle, da Verss. mit Zellen, die der Gefriertrocknung unterzogen worden waren, zeigten, daß in diesem Falle, ebenso wie von lebender u. getrockneter Bierhefe, bevorzugt die Invertzuckerglucose vergoren wird. Aus dieser Beobachtung kann man schließen, daß die selektive Vergärung von Fructose eher in einer selektiven Permeabilität der Zellmembrane für Fructose als in Unterschieden des Enzymsyst. ihre Ursache hat. (Biochem. J. 40. 621—26. 1946. Melbourne, Australia, Walter and Eliza Hall Inst.) H. v. PEZOLD. 4270

Carl C. Lindgren, *Die Induktion des Ruhezustandes von vegetativen Hefezellen durch Fett- und Kohlenhydratspeicherung und die Bedingungen der Reaktivierung*. Hefezellen können verschied. Mengen von Fett- u. Kohlenhydratreserven enthalten. Diese Reserven behindern Atmung, Gärung u. Knospung der Zellen. Es gelang,



Zellkulturen zu züchten, die fast vollständig aus lebenden Ruhezellen bestanden u. deren  $Q_{O_2}$ -Werte = 0, die  $Q_{CO_2}$  u.  $Q_{CO_2}$  n. waren. Ruhezellen, die in Phosphatpuffer/Dextrose völlig inakt. waren, bildeten in komplexen Nährmedien ihre Atmungsaktivität innerhalb weniger Std. zurück; die Ruhezellen benötigen zur Wiederaufnahme von Atmung, Gärung u. Vermehrung Zufuhr von lösl. Vitaminen, N-Verbb. u. Zucker; Vitamine oder Zucker oder N-Verbb. allein vermögen den Ruhezustand nicht zu unterbrechen. (Arch. Biochemistry 8. 119—34. 1945. St. Louis, Mo., Washington Univ., Henry Shaw School of Bot.) GOEBEL. 4270

L. Enebo, M. Elander, F. Berg, H. Lundin, R. Nilsson und K. Myrbäck, *Mikrobielle Fettsynthese durch Luftfehezüchtung von Rhodotorulaarten*. (Vgl. C. 1946. I. 2083.) In Verss. mit 12 Arten Rhodotorula auf Nährlg. werden die höchsten Fettausbeuten mit 43 bzw. 33 % bei Rh. gracilis u. Rh. Suganii erhalten. In größerem Maßstab gelingt die Fettsynth. in geschlossener App. mit starkem mechan. Schaumdämpfer. Eine Verbesserung gegenüber der Extraktion im SOXHLET-App. wird durch Ausschütteln des Fettes mit Ae. + W. (3:1) erzielt. Beim Aufschluß mit HCl werden die Phosphatide vollständig, die Glyceride in wechelndem Umfang hydrolysiert. Das im SOXHLET-App. extrahierte Fett zeigt die niedrigste SZ. u. die höchste VZ. u. JZ.; die SZ. ist jedoch beim Ausschütteln nur wenig höher. Der Geh. an Egosterin nimmt mit dem Fettgeh. zu, jedoch in geringerem Ausmaß. (IVA. 1944. 252—67. 15/12. Stockholm, TH, Inst. f. jäsningslära; Upsala, Lantbrukshögsk., Mikrobiol. Inst.; Stockholm, Högsk., Biokem. Inst.) R. K. MÜLLER. 4270

R. Y. Stanier und G. A. Adams, *Die Natur der Aeromonasgärung*. Verss. über die Gärung von Kohlenhydraten unter dem Einfl. von Aeromonas hydrophila ergaben bei Glucose als Endprod. 2.3-Butylenglykol (I), A., Essigsäure (II), Milchsäure (III),  $CO_2$  u.  $H_2$  neben Spuren von Acetoin u. Bernsteinsäure, wobei I als Gemisch der l- u. meso-Formen auftritt. Bei Xylose verläuft die Gärung qualitativ u. quantitativ sehr ähnlich, was gegen eine einfache  $C_3-C_2$ -Spaltung des Pentose-Mol. spricht. Bei Brenztraubensäure (IV) führt die Gärung hauptsächlich zur Bildung von II, III,  $CO_2$  u.  $H_2$ , wobei jeweils ca. 3 Moll. IV zu II oxydiert u. je 1 Mol. zu III red. werden. (Biochem. J. 38. 168—71. 1944. Ottawa, Canada, Nat. Res. Council, Div. of Applied Biol.) GERDA SCHULZE. 4270

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

Costantino Gorini, *Enzymatische Einteilung der Bakterien*. (Vgl. C. 1946. I. 988.) Es wird vorgeschlagen, die Bakterien danach einzuteilen, ob sie Kohlenhydrate, Proteine oder beide hydrolysieren können. Diese Einteilung wird in Milchwirtschaft u. Medizin an einigen Beispielen durchgeführt. — Weitere Vorschläge auf Grund der Einteilung in drei große enzymat. Klassen werden bes. für industriell verwendete Bakterien u. die Milch- u. Käsewirtschaft gemacht. (Rend. Ist. lombardo Sci. Lettere, Cl. Sci. mat. natur. 78. 47—65. 493—510. 1944/1945.) GERBER. 4300

Helen Norris Moore, *Die Verwendung von Silicagel für die Kultivierung halophiler Organismen*. 2. Mitt. *Quantitative Bestimmungen*. (1. vgl. C. 1941. II. 1633.) Silicagele, die 15 % Salz enthalten, sind für Nährbodenmaterial sehr geeignet. Der Vorteil liegt vor allem in einer kürzeren Inkubationsperiode. Mit Hilfe dieser Nährbödengrundlage wurde mit *Escherichia coli*, *Eberthella typhosa* *Shigella dysenteriae*, *Pseudomonas fluorescens* gearbeitet. (J. Bacteriol. 41. 317—21. März 1941. St. Louis, Mo., Fouke Fur Co.) BAERTICH. 4310

R. Kourilsky und P. Mercier, *Wirkung der spezifischen Wachstumsfaktoren von Staphylokokken auf den lokalen pathogenen Einfluß der Keime*. (Vg. C. 1944. I. 292.) Es war der Nachw. erbracht worden, daß die lokale pathogene Wrkg. eines Staphylococcus, der ursprünglich wenig pathogen war, rasch ansteigen kann, u. es wird untersucht, ob die Vermehrung dabei maßgebend ist. In das subcutane Gewebe von Kaninchen wird eine Suspension aus einem schwach pathogenen Staphylokokkenstamm injiziert, die die Wachstumsfaktoren Aneurin u. Nicotinsäure in verschied. Mengen enthielt. Als Stamm diente St. albus aus der vorderen Nasengrube des Menschen, der beim Kaninchen sehr schwach pathogen ist. Die Ggw. der spezif. Wachstumsfaktoren führte zu keiner Änderung der biol. Eigg. der Keime. Demnach führt die Vermehrung des Staphylococcus im tier. Organismus unter dem Einfl. von Wachstumsfaktoren zu keiner Zunahme der lokalen pathogenen Wirkung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 97—98. Febr. 1943.) LANGECKER. 4310

**E. Kodicek und A. N. Worden**, *Die Wirkung ungesättigter Fettsäuren auf Lactobacillus helveticus und andere grampositive Mikroorganismen.* (Vgl. C. 1945. I. 175.) Öl-, Linol (I)- u. Linolensäure bewirken in der getroffenen Versuchsanordnung eine Hemmung des Wachstums u. der Säureproduktion bei *L. helveticus*. Das Ausmaß der Hemmung ist abhängig von der Konz. der Bakterien, der Bebrütungszeit, von der Menge u. Natur der zugefügten Fettsäuren u. der Anwesenheit von anderen Lipoiden im Nährmedium. Die Methylester der genannten Säuren besitzen diese Hemmwrgk. nicht. Lecithin (II), Cholesterin (III), Calciferol (dagegen nicht Ergosterin), Lumisterin,  $\alpha$ -Tocopherol u.  $\alpha$ -Tocopherolacetat heben die Hemmwrgk. auf. Die Hemmwrgk. von I konnte auch bei anderen grampositiven Keimen (Strept. agalactiae, Staph. albus) nachgewiesen werden, jedoch nicht bei den gramnegativen Keimen *Esch. coli* u. *Proteus vulg.* Diäthylstilböstrol u. Hexöstrol zeigten ebenfalls eine Hemmwrgk. auf grampositive Keime, die aber durch II u. III nicht aufgehoben wurde. Auch Dienöstrol wirkte hemmend, seine Dibenzoat- u. Dipropionatester waren unwirksam. (Biochem. J. 39. 78—85. 1945. Cambridge, Inst. of Animal Pathol., Dunn Nutrit. Labor.) ZELLER. 4310

**F. W. Chattaway, D. E. Dolby und F. C. Happold**, *Weitere Beobachtungen an Wachstumsfaktoren für Lactobacillus casei s.* (Vgl. C. 1944. II. 116.) Nachdem die Vff. schon mitteilten (vgl. C. 1945. II. 257.), daß die bei  $p_H$  3 in Amylalkohol (I) unlösl. Leberfraktion einen Wachstumsfaktor für *Lactobacillus casei s* enthält, der bei  $p_H$  7 als Silbersalz ausfällt, konnte dieser Faktor jetzt in 2, nicht mit Folsäure ident. Wirkstoffe gespalten werden. Auch in der I-lösl. Fraktion ließen sich verschied. Wachstumsfaktoren nachweisen, die an Norit (II) absorbierbar sind. Die wss. Eluierungsphase wurde mit Phenol oder p-Kresol extrahiert, wobei die akt. Stoffe bei  $p_H$  3 aufgenommen wurden. Durch Baryt (III) kann ein III-lösl. von einem III-unlösl. Faktor getrennt werden. Ein dritter an II absorbierter Wachstumsfaktor ist mit I extrahierbar. (Biochem. J. 38. XVIII. 1944.) SPEYER. 4310

**Beverly M. Guirard, Esmond E. Snell und Roger J. Williams**, *Acetat als Nährstoff für Milchsäurebakterien.* 2. Mitt. *Fraktionieren der Extrakte von Naturstoffen.* (1. vgl. C. 1946. II. 246.) Getrockneter Graßsaft (Cerophyll), Leberkonzentrat, Leberfraktion B, Bierhefeextrakt u. Hefeextrakt Difco wirkten in gleicher Gewichtsmenge wachstumsfördernd auf *Lactobacterium casei* als *Na-Acetat*. Die genannten Stoffe enthalten einen wasserlösl. Faktor (I). Trockene Bierhefe wurde 6 Std. im Soxhlet mit Methanol extrahiert. Der Extrakt wurde eingengt, der Rückstand in W. gelöst, die Lsg. mit Tierkohle behandelt, die Kohle mit einer Lsg. von 2,8%  $NH_3$  in 50%ig. Methanol eluiert. Nach zweimaliger Adsorption an Kohle u. wiederholter Elution war das Konzentrat 44 mal so wirksam wie das Ausgangsmaterial. Die wachstumsanregende Wrkg. von 1 mg Konzentrat entsprach der Wrkg. von 440 mg *Na-Acetat* auf *L. casei*. I wird durch Oxydationsmittel wie verd.  $H_2O_2$  oder Br-Wasser bei Zimmertemp. zerstört. Ascorbinsäure oder Cysteinhydrochlorid wirken als Antioxydantien. I wandert zur Anode u. wird dort zu 70% oxydativ zerstört. Permutit u. Superfiltrat sind als Adsorptionsmittel weniger geeignet als Kohle. I wird von Harzaustauschern (Ambeolit) adsorbiert, läßt sich aber nicht eluieren. Lösl. Ag-, Pb- u. Hg-Salze sowie Phosphorwolframsäure fällen I, sind aber zur Reinigung nicht brauchbar. (Arch. Biochemistry 9. 381—86. Jan./März 1946.) CARLS. 4310

**Frank C. Happold und J. W. Waters**, *Enzym- und Antigenreaktionen von Escherichia coli in Glucose enthaltenden Nährböden.* Die Änderung der Wachstumsbedingungen gewisser Organismen macht sich auch in der Antigenstruktur bemerkbar. *Salmonella aertrycke* bildet beim Wachstum in Ggw. von Glucose (I) z. B. kein „X“-Antigen nach TOPLEY u. AYRTON. Ein ähnlich modifiziertes Medium hemmt die Bldg. des *Tryptophanase-Komplexes* (II) bei *E. coli*. Sobald die Reserve-Polysaccharide der Zellen unter ein bestimmtes Niveau absinken, wird dieses adaptive Enzymsyst. wieder gebildet (vgl. C. 1945. II. 142.) Vff. untersuchten die Frage, ob diese Reserve-Polysaccharide als Schutzschicht, Teil einer spezif. Gruppe eines Antigens, angesehen werden können, die sogar in Zellen, die in Abwesenheit von I gewachsen sind, vorkommen können, aber in Ggw. von I das X-Antigen (das evtl. wieder auftritt, sobald die I des Mediums verbraucht ist) u. auch einen Teil des Enzymkomplexes der Zelle maskieren. Für die Hemmung des II war aber wahrscheinlicher, daß Co-Enzym-Faktoren, die an der Kohlenhydrat-Dismutation u. Tryptophanoxydation beteiligt sein können, in Ggw. von I für die Tryptophanoxydation nicht zur Verfügung stehen. Die Ergebnisse zeigen, daß offensichtlich kein Zusammenhang zwischen der Wrkg. auf die Antigene u. der II-Hemmung





terien. Bakterien-I hat ein n. Redoxpotential ( $E_0'$ ;  $p_H = 7$ ) von  $-50$  mV. Die beschriebene Hemmung wird nicht durch die III-Konz. des Suspensionsmediums, sondern durch das Verhältnis Bakterienzahl/Zahl der III-Mol. bestimmt. Dies spricht für eine prakt. vollständige Absorption von III durch die Zellen. Die Hemmwrg. von Benzochinon u. Hydrochinon ist 800fach kleiner. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64. 219—28. Sept./Okt. 1945. Delft and Utrecht, Biophys. Res. Group.)

K. MAIER. 4320

**Chesters J. Cavallito, John Hays Bailey und Fred K. Kirchner, Das antibakterielle Prinzip von *Arctium minus*.** 1. Mitt. Isolierung, physikalische Eigenschaften und antibakterielle Reaktion. Es wurde aus den grünen Blättern der gemeinen Klette, *Arctium minus*, eine krist. Substanz (I) der möglichen Zus.  $C_{15}H_{20}O_5$  isoliert, die gegenüber grampositiven Bakterien eine gewisse bakteriostat. Wirksamkeit besitzt. In jungen Blättern ist sie bis zu 1,8% vorhanden, in älteren bis zu 0,5%. I ist in polaren org. Lösungsm. lösl. u. verliert bei Erhitzen über den F. ihre baktericide Aktivität, desgleichen bei Behandeln mit Cystein u. dessen N-Acetylderiv., nicht aber bei Einw. von S-Methylcystein. Mit Isopropylamin bildet I eine Verb.  $C_{18}H_{29}O_5N$ . Das Verh. von I läßt auf einen inneren Ester oder ein Lacton schließen. — I, F. 115—117° (Zers.; bei schnellem Erhitzen), aus 5,4 kg Blättern durch Istd. Stehen mit W. unter Kühlen, Abpressen, Zufügen von Pb-Acetat bis zur Beendigung weiterer Fällungen, Abfiltrieren, Zufügen von 5%ig.  $NaHCO_3$ , Abfiltrieren, mehrfache Extraktion mit Äthylacetat, Vakuumabdampfen; Aufnehmen des Rohprod. (7 g) in Chlf., Stehen nach Zufügen von Bzl., Abdekantieren, Zufügen von Skellysolve B bis zur Beendigung von Fällungen u. Stehen:  $[\alpha]_D^{25} +100^\circ$  ( $c = 0,5\%$  in absol. A.),  $+120^\circ$  ( $c = 6,6\%$  in Aceton),  $+92^\circ$  (W.);  $\lambda_{max} 270-240 m\mu$  ( $\epsilon = 1680$  u. 13400); JZ. 89; verbraucht in alkal. Lsg. Alkali. *Isopropylaminderiv.*  $C_{18}H_{29}O_5N$ , F. 174°, aus 0,3 g I + Isopropylamin durch Istd. Stehen u. Fällen mit W.; Prismen oder Nadeln aus W.; 301 mg (Ausbeute). Betreffs der baktericiden Verss. vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 67. 948—50. 7/6. 1945. Rensselaer, N. Y., Winthrop Chem. Co., Res. Labors.)

LEHWALD. 4330

**George M. Kalmanson, Die baktericide Wirksamkeit von Sulfanilamid unter anaeroben Bedingungen.** Bei 40° ist Sulfonilamid (I) in einer Konz. von 20 mg-% in Tryptose-Phosphat-Glucose-Bouillon in der Lage, kleine Stämme von *Streptococcus C 203* innerhalb 48 Std. entweder aerob oder anaerob mit oder ohne Ascorbinsäure zu sterilisieren. Bei 37° waren die gleichen Ergebnisse negativ u. Verss. durch Verdünnung des Milieus mit Salz das Wachstum des Organismus zu verlangsamen, waren nicht von Erfolg. Gleichermassen waren Verss. der Potenzierung mit Ferrichlorid negativ. I hat auf zwei Stämme von *Escherichia coli* keine Wrkg., wenn sie in Nähr- oder Tryptosebouillon aerob oder anaerob wachsen. Im synthet. Milieu, das entweder Glucose oder Lactat bzw. Nitrat enthält, tritt bei 37° oder 40° eine merkelijke Hemmung oder Sterilisation kleiner Stämme von *E. coli* sowohl aerob als auch anaerob in Ggw. von Ascorbinsäure auf. (J. Bacteriol. 40. 817—22. Dezember 1940. St. Louis, Mo., Washington Univ., Dep. of Bact.)

BAERTICH. 4330

**H. McIlwain, Biochemische Charakterisierung der Wirkungen chemotherapeutischer Mittel.** 4. Mitt. Zeitliche Beziehungen zwischen metabolischer und Größenwachstumsbehinderung durch Pantoyltaurin. (3. vgl. Biochem. J. 39. [1945.] 133.) Selbst in hohen Konz., ähnlich wie bei den Sulfamiden, zeigt sich die Wrkg. von Pantoyltaurin auf wachsende Kulturen von hämol.  $\beta$ -Streptokokken erst nach einer Latenzzeit von mindestens 1 Stunde. Die mit der Wrkg. auf das Größenwachstum verbundene Pantothenataktivierung erfolgt zögernd, geht aber nach Absetzen des Pantoyltaurins prompt vor sich. Während der Latenzperiode lebt der Organismus anscheinend von Vorratsstoffen. Bei zuerst geringer Konz. wirkt Pantoyltaurin später relativ prompt. (Biochem. J. 39. 279—84. 1945. Sheffield, Univ., Med. Res. Counc., Dep. of Bact. Chem.)

WELTZIEN. 4330

**H. McIlwain, Biochemische Charakterisierung der Wirkungen chemotherapeutischer Mittel.** 5. Mitt. Keine starken Umsetzungen von Pantothenat und *p*-Aminobenzoat durch Mikroorganismen nach Pantoyltaurin und Sulfanilamid. (4. vgl. vorst. Ref.) Zwei Stämme von *Streptococcus*  $\beta$ -Hämoliticus, welche Pantothenat für ihr Wachstum benötigen, enthalten n. 15—50 m Mol. Pantothenat/g Trockenmasse. Das Pantothenat wird durch autolyt. oder enzymat. Verdauung freigemacht, nicht aber durch verschied. Reagentien, die Pantoyltaurin in hoher Konz. enthalten. Sulfanilamide vermehren nicht die durch salzige Lsg. aus Streptokokken u. Hefen erhaltene geringe Substanz, welche der sulfanilamiden Bakterio-



stase entgegenwirkt. Daraus wird geschlossen, daß Pantoyltaurin u. Sulfanilamid durch Bindung des Pantothenates u. p-Aminobenzoates bakteriostat. wirken. (Biochem. J. 39. 329—34. 1945.)


WELTZIEN. 4330

**R. Pérault** und **J. Chouteau**, *Bewertung bakteriostatischer Eigenschaften von Sulfonamiden durch Respirometrie*. Als Grundlage für die Messung des Stoffwechsels der Erreger wird die Best. des O<sub>2</sub>-Verbrauchs in verschied. Entwicklungsstadien benutzt. Es werden in einer Reihe von Gefäßen mit 0,2 cm<sup>3</sup> NaOH 3 cm<sup>3</sup> der entsprechenden Verdünnung der Sulfonamidlg. (1 · 10<sup>-3</sup>, 2 · 10<sup>-3</sup>, 3 · 10<sup>-3</sup>, 4 · 10<sup>-3</sup>, 8 · 10<sup>-3</sup> mol.) zugeführt u. mit der entsprechenden Keimmenge besetzt, um bei der Kontrolle in 3 Std. einen meßbaren O<sub>2</sub>-Verbrauch zu erhalten (Meth. nach WARBURG). Wenn man annimmt, daß die Sulfonamide u. ihre Derivv. die bakterielle Respiration nicht modifizieren, dann gestattet die Respirometrie das Ausmaß des Bakterienwachstums unter dem Einfl. chem. wirksamer Stoffe zu bestimmen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 16—17. Jan. 1943. Inst. Alfred Fournier, Serv. de M. Levaditi.)

LANGECKER. 4330

**J. Dawson**, *Der Einfluß von Mepacrin auf das Wachstum und Tryptophanaseaktivität von E. coli*. Mepacrin wirkt hemmend auf das Wachstum von E. coli u. die Tryptophanaseaktivität. Beide Wirkungen können durch Riboflavin in ausreichender Konz. aufgehoben werden; erstere kann auch durch stärkere K.-Konz. vermindert werden. (Biochem. J. 40. XLI. 1946. Edinburgh. Teviot Place, Univ. New Buildings, Dep. of Biochem.)

GERDA SCHULZE. 4330

**M. Barber** und **G. A. D. Haslewood**, *Weitere Untersuchungen über die antibakterielle Wirksamkeit substituierter Aminophenole*. Folgende Verb. wurden untersucht: 2- u. 4-Methylaminophenol, 2- u. 4-Isopropylaminophenol, 2- u. 4-Äthylaminophenol, 4-n-Butylaminophenol, 2- u. 4-n-Propylaminophenol, 4-sek.-Butylaminophenol. Verb. der Serie HO——NHR waren am wirksamsten gegen Bact. typhi, Staph. aureus u. Ps. pyocyanea. Adrenalin u. p-Oxyphenol haben ähnliche Wirkung. Sie wird durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gesteigert u. durch Ascorbinsäure gehemmt. (Biochem. J. 40. IV. 1946.)

GERBER. 4330

**H. Haldenwanger**, *Gesetzmäßigkeiten in der Inaktivierung von Ruhrbakteriophagen durch Säuren und ihr Verhalten gegenüber Sulfonamiden*. Vf. untersucht, ob eine direkte Wrkg. der Sulfonamide auf die Phagen festzustellen ist u. in welcher Weise die Inaktivierung der Phagen durch Säure erfolgt. Sulfonamide u. Ruhrphagen beeinflussen sich in vitro nicht. In 2%ig. Sulfapyridin- u. Pyriminyl-Lsg. wurden die therapeut. Phagenpräpp. selbst in einer Verdünnung 1:100000 nur entsprechend den auftretenden p<sub>H</sub>-Abweichungen verändert. Ruhrphagen sind im Bereich von p<sub>H</sub> 7,0—8,5 uneingeschränkt wirksam. Im sauren Milieu werden sie zerstört. Die Abnahme ihrer Menge ist dem Quadrat der Zunahme der H-Ionen proportional. Der überlebende Teil der Phagen ist gegen H<sup>+</sup> resistent. Die Phagen benötigen zum Einstellen auf das saure Milieu etwa 10 Minuten. In einem Milieu von p<sub>H</sub> 1,5—2,2 werden Phagen vom Titer 10<sup>-9</sup> in 10 Min. restlos inaktiviert. Falls also der Mageninhalt bei einer Phagentherapie der Ruhr nicht alkalisier. wird, genügt ein Verweilen von 10 Min., um die Phagen im n. Magensaft restlos zu zerstören. Ein Milieu, in dem die Phagen ihre Wrkg. voll entfalten können, findet sich erst im unteren Dünn- u. Dickdarm. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I., Orig. 151. 323—31. 12/7. 1944. Hygienische Untersuchungsstelle.)

LANGECKER. 4331

**Hans Loewe**, *Über Penicillin und andere baktericide Wirkstoffe aus niederen Pilzen und Bakterien*. Übersicht. (Chemiker-Ztg. 68. 178—86. 11/10. 1944. Leipzig.)

DOSSMANN. 4340

**Anna D. Orla-Jensen**, *Läßt sich die optische Modifikation der gebildeten Milchsäure zur Identifizierung der echten Milchsäurebakterien verwenden?* Die opt. Modifikation (I) der gebildeten Milchsäure (II) wurde bei einer großen Anzahl von Milchsäurebakterien (III) mittels der Zinklactate bestimmt. Es wurden die gleichen I wie vor 20—30 Jahren bei den wichtigsten III-Stämmen gefunden. Durch Änderung der Gärungstemp. u. der Art u. Menge der C- u. N-Quelle sowie durch Zusatz von opt.-akt. Alkaloiden u. Phenol wurde (mit Ausnahme von Thermobacterium jugurt) keine Änderung der gebildeten I hervorgerufen. Bei manchen II, die ungleiche Mengen beider opt.-akt. I nebeneinander bilden, kann deren Verhältnis sich mit den Kulturbedingungen ändern; aber nie soweit, daß dasselbe III einmal Rechts-II u. einmal Links-II bildet, sondern es entsteht immer nur inakt. II mit wechselnden Mengen einer der opt.-akt. I. Wenn nur eine I gebildet wird, läßt sich

diese zur Identifizierung der III heranziehen, aber dies ist auch in den Fällen möglich, bei denen größere oder kleinere Mengen akt. II neben inakt. II entstehen, wenn man genau weiß, wie die einzelnen III-Arten sich in dieser Beziehung verhalten. (Zbl. Bakteriell., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. II. 104. 251—63. 20/12. 1941. Dänische T. H., Biotechn.-chem. Labor.) RUELIUS. 4350

**E. C. Wood und D. J. Finney**, *Auswertung und statistische Analyse mikrobiologischer Bestimmungen*. Bei vielen mikrobiol. Bestimmungen von Vitaminen, Hormonen usw. hängt die meßbare Rk. linear von der Größe der Dosis u. nicht, wie bei den meisten makrobiol. vom Logarithmus der Dosis ab. Es ist der Vgl. von Rkk. gleicher Stärke zwischen Standard- u. Testpräp. bei Ungleichheit der Dosengröße anzuraten. Das Interpolieren verschied. großer Rkk. „gleicher“ Dosen kann zu erheblichen Fehlschlüssen führen. Für die routinemäßige Auswertung an Bakterienstämmen eignet sich die „allgemeine Null 3-Punkt“-Best. (Wood, Analyst, 71. [1946.] 1). Sie basiert auf den Rkk. von nur 3 verschied. Dosen: 1. Röhrenchenserie (es werden stets mehrere Parallelansätze durchgeführt), die „Null Dosisgruppe“. 2. Die „Standardgruppe“. Die Rk. der zugeführten Menge an Standardsubstanz soll möglichst aus vorhergehenden Verss. bekannt sein u. die Rk. die Grenze der linearen Dosiswirkungsbeziehung nicht überschreiten. 3. Die „Testgruppe“. Ihre Wirksamkeit soll der 2. Gruppe nahe liegen, sie aber möglichst nicht überschreiten. Diese Untersuchungstechnik übertrifft an Genauigkeit die „4-Punkt-methode“, die mehr für Auswertungen am Makroorganismus geeignet ist. Die Dreipunktmeth. besitzt jedoch den Nachteil, keine Rückschlüsse auf die für sie äußerst wichtige Linearität der Dosiswirkungsbeziehung zuzulassen. Vff. geben deshalb eine 5-Punkt- u. eine 9-Punktmeth. bequemer Handhabung an. (Mathemat. Ableitungen im Original.) (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 19. 112—27. 30/4. 1946. Laboratories of Virol, Ltd. u. Oxford, Univ.) ZÖLLNER. 4360

**Maurice Landy und Dorothy M. Dicken**, *Eine mikrobiologische Methode zur Bestimmung der p-Aminobenzoessäure*. p-Aminobenzoessäure (I) ist für das Wachstum von *Acetobacter suboxydans* (II) unentbehrlich. Zu ihrer Best. setzt man das zu untersuchende Substrat einer synthet. Nährlg. zu, sterilisiert u. beimpft mit II. Nach 48std. Bebrüten bei 30° wird die durch das Mikrowachstum verursachte Trübung photometr. best., sie gestattet, aus einer entsprechenden Eichkurve den Geh. an I mit einem Fehler von  $\pm 15\%$  abzulesen. Von 14 verschied. Derivv. Isomeren und Analoga der I zeigte die Hälfte keine, der Rest nur äußerst geringe Wachstumswrkg. bei II, so daß diese Meth. als weitgehend spezif. für I anzusehen ist. Der I-Geh. einer Reihe von Nahrungsmitteln u. Körperfl. wurde bestimmt. (J. biol. Chemistry 146. 109—14. Nov. 1942. Chagrin Falls, Ohio, S. M. A. Corp., Res. Labor.) HANSON. 4360

**B. S. Schweigert, H. E. Säuerlich und C. A. Elvehjem**, *Der Gehalt menschlichen Harns an freiem Tryptophan*. Vff. finden im Gegensatz zu ALBANESE u. FRANKSTON (C. 1946. II. 1616) durch mikrobiol. Best. mit *Lactobacillus arabinosus* im Tagesharn von 9 n. ♂ Versuchspersonen bei n. Kost 12—30 mg Tryptophan. Außerdem konnte eine geringe Menge Indol nachgewiesen werden. Aus Testmischungen konnte L-Tryptophan in verschied. Konz. nach der angewendeten Meth. in befriedigender Genauigkeit bestimmt werden. (Science [New York] 102. 275—77. 14/9. 1945. Madison, Wis., Univ., Coll. of Agricult., Dep. of Biochem.) NEHRING. 4360

**David Pressman, John T. Maynard, Allan L. Grossberg und Linus Pauling**, *Die serologischen Eigenschaften einfacher Substanzen*. 5. Mitt. *Die Fällung polyhaptischer einfacher Substanzen und Antiserum homolog zur p-[p'-Azophenylazo]-phenylarsonsäuregruppe und ihre Inhibition durch Haptene*. (4. vgl. J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 3015.) Es werden quantitative Daten über die Fällungsrrkk. von polyhapt. einfachen Substanzen u. Antisera, dargestellt durch Beimpfung von Kaninchen mit Azoproteinen aus p-[p'-Azophenylazo]-phenylarsonsäuren, berichtet. Messungen über die Inhibitorwrkg. jedes der 26 Haptene auf eine Antigen-Antikörperk. wurden durchgeführt u. hieraus die Werte für die Bindungsstärkenkonstanten der Haptene mit den Antikörpern berechnet. Diese Werte werden unter Bezugnahme der Struktur der Haptene, diskutiert u. mit den früher (l. c.) erhaltenen Werten für ein Antiserum zur p-Azophenylarsonsäuregruppe verglichen. Ster. Hinderung wird als Ursache für das Ausbleiben von Fällungen einiger polyhapt. Substanzen mit Antiserum angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 65. 728—32. April 1943. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates and Crellin Labors.) LEHWALD. 4370



**Elliot Volkin, John O. Erickson, H. W. Craig und Hans Neurath**, Eine Anmerkung über die Wirkung von Cholinchlorid auf die Kahn-Flockungsreaktion. Der von NEWBURGH (C. 1945. II. 834) beschriebene Hapteneffekt von Cholinchlorid beim KAHN-Antigenextrakt ist nicht spez., da er unter analogen Bedingungen auch durch NaCl, KCl u. LiCl hervorgerufen wird. Vielmehr dürfte dieser Effekt lediglich auf der durch die hohe Elektrolytkonz. bewirkten Peptisierung beruhen, oder aber auf einer Denaturierung des Antikörperproteins, analog der Wrkg. von Guanidinhydrochlorid. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2210—12. Dez. 1945. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med., Dep. of Biochem. and Bacteriol.) LEHWALD. 4370

**L. R. Barto**, Klinische Verwendung von *Staphylococcus-Vaccine*. Erörterung von Erkrankungen, bei denen *Staphylococcus-Vaccine* therapeut. besser wirken als Sulfonamide: Fluor albus, Nagelbettentzündung, Furunkulose an den Füßen, Otorrhoe, Hautulcus u. Ekzeme. (J. Amer. veterin. med. Assoc. 98. 152—53. Febr. 1941. Basking Ridge, N. J.) LÜPNITZ. 4370

**André Boivin und Albert Delaunay**, Über bestimmte Faktoren, die die Toxinbildung (Neurotoxin) des *Bacillus Shiga* bedingen. Die Bldg. von Neurotoxin (I) wird bei *Bacillus Shiga* je nach dem Stamm unter anaeroben Kulturbedingungen mehr oder weniger gehemmt u. kann durch Rückkehr in aerobe Verhältnisse wieder hergestellt werden. Dies wurde an einem Stamm gezeigt, der mehrmals entweder aerob oder anaerob kultiviert wurde. Es gelang bei einem bisher anaerob kultivierten u. zur Bldg. von I unfähigen Stamm durch mehrfache aerobe Passagen die Bldg. von I wieder anzuregen. Bei der Unters. über Physiologie der Keime hinsichtlich Vermehrung in Aerobiose u. Anaerobiose, biochem. Verh. u. respirator. Stoffwechsel konnten keine Beziehungen zur Fähigkeit der Bldg. von Antigen u. I festgestellt werden. Die Bldg. von I stellt demnach für Shigabazillen eine Funktion fakultativen Charakters dar, die von den Lebensbedingungen der Bakterien abhängt, ähnlich wie bei den höheren Pflanzen das Auftreten von Glucosiden u. Alkaloiden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 67—68. Febr. 1943.)

LANGECKER. 4370

**Milward Bayliss**, Untersuchungen über den Mechanismus des Erbrechen nach *Staphylococcus-Enterotoxin*. Das Erbrechen wurde als charakterist. Wrkg. des Nahrungsmittelgiftes zur Aufdeckung von dessen Wirkungsweise gewählt. Da beim Erbrechen die gestreifte Muskulatur in Tätigkeit ist, war anzunehmen, daß Entorotoxin (I) prim. die zugehörigen Nerven beeinflusst. Die Verss. wurden an jungen und erwachsenen Katzen durchgeführt. I wurde nach DOLMAN u. WILSON (J. Immunology 35. [1938.] 13) bereitet u. meist intraperitoneal injiziert. Gleich wirksam war es intravenös u. intracardial (1 cm<sup>3</sup>/kg Körpergewicht), unwirksam dagegen oral (bis 30 cm<sup>3</sup>), subcutan oder intramuskulär (bis 8 cm<sup>3</sup>). Direkte Einw. auf isolierten Darm oder das THUMASSCHE Brechzentrum in der Medulla verursachte kein Erbrechen. Nach chirurg. Eingriffen blieb I wirksam, die beschädigten Organen waren also für den Brechakt unwesentlich. Subcutan gegebenes Morphin (als Sulfat, 5—10 mg/kg) verhinderte, Ergotoxin (1—2,5 mg/kg) verhinderte oder verzögerte das Erbrechen, während Atropin (1—2 mg) u. Pentobarbital (25—30 mg/kg) wenig oder keinen Einfl. hatten. Wie der Antagonist Ergotoxin dürfte also auch I über das periphere Nervensyst. wirken. (J. exp. Medicine 72. 669—84. 1/12. 1940.)

H.-J. SCHENCK. 4370

**M. G. Macfarlane**, Die Spezifität der in *Clostridium welchii*-Toxin vorhandenen Lecithinase. Tox. Kulturfiltrate von *Clostridium welchii* enthalten eine Lecithinase (I), welche Lecithin in Phosphocholin + Diglycerid umwandelt; I ist wahrscheinlich ident. mit dem  $\alpha$ -Toxin, dem letalen u. hämolyt. Faktor im Toxin des Cl. welchii (MACFARLANE u. KNIGHT, C. 1942. I. 2412.). I spaltet nicht Kephalin, hydrolysiert jedoch *Sphingomyelin* (II) zu einem Monophosphorsäureester, vermutlich Phosphocholin; die Hydrolyse von II verläuft langsamer als die von Lecithin. (Biochem. J. 36. Nr. 1/2. III. 1942.)

HESSE. 4370

**M. G. Macfarlane**, Die Lecithinasewirkung von *Clostridium oedematiens*-Toxin. (Vgl. vorst. Ref.) Toxin aus *Clostridium oedematiens* enthält eine Lecithinase (I), die der I im Toxin von Cl. welchii ähnlich ist; jedoch ist die Wrkg. wesentlich geringer. I von Cl. oedematiens wird durch das homologe Antitoxin, nicht aber durch das Antitoxin von Cl. welchii gehemmt; dagegen wird die I des Cl. welchii durch das Antitoxin von Cl. oedematiens gehemmt. (Biochem. J. 36. Nr. 1/2. III. 1942.)

HESSE. 4370

**D. G. Evans**, Die schützenden Eigenschaften von  $\alpha$ -Antitoxin und Antihyaluronidase, die in Cl. Welchii-Typ A-Antiserum vorkommen. Von 3 verschied. Stämmen

von Cl. Welchii Typ A produzierten neben  $\alpha$ -Antitoxin nur 2 Hyaluronidase. Es wurde gezeigt, daß die Gasbrandinfektion bei Meerschweinchen nur durch  $\alpha$ -Antitoxin u. nicht durch die Hyaluronidase beeinflusst wird. (J. Pathol. Bacteriol. 55. 427—34. Okt. 1943. London, Nat. Inst. for Med. Res.) KIMMERLE. 4370

Johannes Clemmesen und Else Krag Andersen, *Der Einfluß von „Mucin 1701 W“ auf die Infektion mit Shope-Fibrom- und Vaccinevirus*. An 2 Tage alten Kaninchen war mit u. ohne Zusatz von Mucin 1701 W (I) (WILSON & Co., Chicago) kein Unterschied in der Verteilung des Shope-Fibrom-Virus (II) auf die Organe zu beobachten, wenn II intradermal gegeben wurde. Dagegen wurden die lokalen Hautrkk. nach II u. Vaccinevirus (III) durch Ggw. von I begünstigt. Vorbehandlung mit I begünstigt den Infektionsverlauf nach intraperitonealer Impfung mit II an 2 bis 21 Tage alten Kaninchen, gemessen an der Infektiosität der Organe. Obwohl eine einer massiven intravenösen Infektion mit II nachfolgende intravenöse Injektion von I generalisierte Rkk. auslöst, wird durch intradermale Injektionen von I kein Prädilektionsort für das Auftreten einer Rk. geschaffen. Gleichzeitige intravenöse Injektion von I u. II begünstigt das Auftreten einer generalisierten Fibromatose. Die lokal bei intradermaler Injektion wirksame Dosis von II u. III wurde durch intravenöse Vorbehandlung von Kaninchen mit I herabgesetzt. Die Wrkgg. von I werden als Interferenz mit den Abwehrkräften des Organismus erklärt. (Acta pathol. microbiol. scand. 19. 173—83. 1942.) JUNKMANN. 4374

Pierre Desnuelle, Chang Chi Tan und Claude Fromageot, *Über das Protein des Virus der Polyederkrankheit („grasserie“) der Seidenraupe*. Aus den Polyedern von 8 kg kranker Raupen wurde das Protein extrahiert u. durch wiederholtes Umfällen gereinigt. Der isoelekt. Punkt liegt bei  $p_H$  6,0;  $H^+$ - u.  $OH^-$ -Ionen werden bei verschied.  $p_H$  fixiert. Der Geh. an Aminosäuren beträgt: Histidin 2,5, Arginin 5,6, Lysin 10,6, Oxyprolin 0, Tyrosin 9,6, Phenylalanin 6,7, Tryptophan 3,3 u. Cystin 0,52%; das Mol.-Gew. liegt bei 195000, was 8 Atomen P u. 4 Moll. Cystin je Mol. entspräche. (Ann. Inst. Pasteur 69. 75—86. März/April 1943. Faculté Lyon. Univ. des Inst. de chim., Sciences, Labor. de chim. biol.) LANGECKER 4374

Pierre Desnuelle und Chang Chi Tan, *Über das Protein des Virus der Polyederkrankheit („grasserie“) der Seidenraupe*. 2. Mitt. Verteilung des Schwefels und Gehalt an Alanin. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Polyeder des Seidenraupenvirus enthalten 3,3% Methionin (I) u. 0,67% Cystin (II) (davon 0,1% als Cystein (III)). Das homogene Eiweiß von Extrakten enthält 3,3% I u. 0,5% II (kein III). I u. II (bzw. III) sind die einzig nachweisbaren S-haltigen Aminosäuren. An Alanin ist im Viruseiweiß 4,4% vorhanden. (Ann. Inst. Pasteur 69. 248—50. Juli/Aug. 1943.)

LANGECKER. 4374

H. C. Lichstein, K. B. McCall, Edna B. Kearney, C. A. Elvehjem und P. F. Clark, *Wirkung von Mineralien auf die Empfänglichkeit von Schweizer Mäusen für Theiler-Virus*. Bei mehr als 1100 Tieren wurde der Einfl. von K-, P-, Na-, Mg-, Ca- u.  $Cl_2$ -Mangel im Futter auf die Empfänglichkeit gegen Theiler GD VII-Virus geprüft. Nur K- u. P-Mangel erhöhten die Widerstandskraft sehr stark, sie nahm stetig ab bei Steigerung des K- u. P-Geh., bis ein Optimum erreicht wurde. Na-Salze wirkten ähnlich, aber viel schwächer. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 62. 279—84. Juni 1946. Madison, Wis., Univ., Med. School, Dep. of Bacteriol.)

SCHÖNBERG. 4374

Francis C. Lowell und Marguerite Buckingham, *Wachstum des Influenzavirus in Eiern in Gegenwart von Bakterienresten und Streptomycin*. Streptomycin zeigte keine nachteilige Wrkg. bei Injektion in den Allantois-Sack von 10—11 Tage alten Leghorn-Hühnerembryonen u. ist sehr wirksam zur Verhinderung größerer Zerstörung, wenn es zusammen mit unfiltrierten Rachenabstrichen u. Suspensionen von menschlichem Stuhl injiziert wird; auf das mitinjizierte Influenza A- u. B-Virus übt es dagegen keine nachteilige Wrkg. aus. Nach der Virusvermehrung im Hühnerembryo kann das Virus dann frei von Resten durch Filtration in größerer Menge gewonnen werden. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 62. 228—31. Juni 1946. Boston, Univ., School of Med.)

SCHÖNBERG. 4374

B. Kassanis und A. Kleczkowski, *Die Wirkung von Formaldehyd und Quecksilberchlorid auf Tabakmosaikvirus*. Wurden Tabakmosaikviren bei  $p_H$ -Werten von 3—7 24 Std. bebrütet, waren sie nach Neutralisation oder Verdünnung unverändert infektiös. Zugabe von 2%ig. Formaldehyd (I) führte dagegen zu starker Inaktivierung. Sie war am schwächsten am isoelekt. Punkt  $p_H$  3,5. Sie konnte durch Verdünnung oder Dialyse aufgehoben werden, doch wurde die infektiöse Wrkg. durch



diese Behandlungen nicht wieder hergestellt.  $HgCl_2$  verursachte über  $pH$  6,0 Hemmungen der infektiösen Wrkg., Verdünnung, Ansäuerung oder Zugaben von bestimmten Salzen verhindern die Inaktivierung, doch können auch sie nicht diese rückgängig machen. Die Wrkg. von I beruht nicht auf einer Veränderung der Gruppen, die auf Amino-N nach VAN SLYKE reagieren. Denn mit I bei  $pH$  3 behandelte Viren gaben die gleichen Werte, wie die Kontrollen. Dagegen ergab die Behandlung bei  $pH$  7 einen größeren Abfall der FOLIN-Farbwerte als bei  $pH$  3,0. Es besteht keine Beziehung zwischen Abnahme der infektiösen Wrkg. u. den Farbwerten. (Biochem. J. 38. 20—24. 1944. Harpenden, Herts, Rothamsted Exp. Station.)

TÄNZLER. 4374

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

Frederic J. Baur jr. und J. B. Brown, *Die Fettsäuren des Maisöles*. Eine Probe des Maisöles wurde auf ihren Geh. an Fettsäuren durch Fraktionierung der *Methyl-ester* untersucht u. gegenüber anderen Autoren hauptsächlich ein höherer Geh. an *Linolensäure* (56,3%) u. ein entsprechend niedrigerer an *Ölsäure* (30,1%) gefunden. Daneben waren enthalten: 0,1% *Myristinsäure*, 8,1 *Palmitinsäure*, 2,5 *Stearinsäure*, 1,2 *Hexadecensäure* u. 1,7 höhere Säuren als  $C_{18}$ . (J. Amer. chem. Soc. 67. 1899—1900. 15/11. 1945. Ohio State Univ., Labor. of physiol. Chem.)

LOTZ. 4420

Ernest Anderson, Robert B. Kaster und Millard G. Seeley, *Hemicellulosen und Pektine von Baumwollholz Populus macdougalii*. Feingepulvertes Baumwollholz (von *Populus macdougalii*) wurde nacheinander mit Aceton, heißem A. u. sd. W. extrahiert. Die Wassereextraktion erfolgt so lange, bis der Auszug keine Stärkerk. mit Jod mehr gibt. Aus dem so präpariertem Material erfolgte die Isolierung von Hemicellulosen u. Pektinen vor u. nach der Chlorbehandlung nach der von den Vff. früher (C. 1941. I. 62) mitgeteilten Methode. Die Gesamtausbeute an Hemicellulose betrug 10%, an Pektinen 1—5% des Holzes. Beide gaben vor der Chlorierung noch Stärkerk., hinterher nicht mehr. Die exakte Analyse (Werte im Original) ergab, daß die Hemicellulose aus Methoxyuronsäure mit einer Kette aus 7—9 Xylanmoll. besteht. Das Pektinmaterial erwies sich als reine Pektinsäure. (J. biol. Chemistry 144. 767—72. Aug. 1942. Tucson, Arizona.)

GRIMME. 4420

E. M. Crook, *Die Extraktion von stickstoffhaltigem Material aus grünen Blättern*. In systemat. Unters. an *Nicotiana tabacum* wird der Einfl. von Zerkleinerungsart, Extraktionsmittel, Alkalität, Kälte u. gewissen Reagentien auf die Extrahierbarkeit von N-haltigen Stoffen des grünen Blattes bestimmt. Der Gesamtprozeß, der die Isolierung von 90—95% des N-haltigen Materials aus Tabakblättern gestattet, zerfällt in folgende Stufen: 1. Vorzerkleinerung in einer Hackmaschine, 2. Waschen mit W., 3. Feinmahlen in einer Dreifach-Walzen-Salbenmühle, 4. Extraktion (I) mit verd. NaOH bei  $pH$  8. 5. Wiederholung von Mahlen u. I. Wesentlich für den Zerkleinerungsprozeß ist die zerquetschende u. zerreibende Behandlung der Blätter. Das Waschen ist mit W. wirksamer als mit äthergesätt. Wasser. Gefrieren vor der I setzt die Extrahierbarkeit des Proteins durch Denaturierung herab. Alkal. I mit verd. NaOH ( $pH$  optimal 8) ist dreifach so wirksam wie die mit reinem Wasser. Darauf folgende Behandlung mit kräftigeren Mitteln (verd. NaOH  $pH$  10,2, 10%ig. A.) liefert nur mehr wenig N-haltige Substanz. Die Verwendung von 1%ig.  $Mg(OH)_2$ -Suspension bringt zwar gute  $pH$ -Konstanz (9,7) mit sich, doch ist die Wrkg. wegen der Mg-Ionen gering. An Stelle von NaOH läßt sich wegen des Ca-Geh. der Pflanzenteile am besten *o-Chlorphenol*, weniger gut *Borat*- u. *Carbonat*-Puffer verwenden. Allg. setzt die Anwesenheit von Salzen schon in geringer Konz. (mol./1000 NaCl) die Extrahierbarkeit des Materials herab. Ohne Vorteil blieb der Zusatz von *Na-Hexametaphosphat* als Dispergierungsmittel u. von Ca-Reagentien wie Citrat u. Oxalat bei der I. Die I von Chloroplastenfraktionen des Waschprozesses läßt sich nicht erleichtern, wenn man diese mit schon extrahierten Blattfasern nochmals mahlt u. extrahiert. Verss., in denen statt der Blattfasern Papierbrei verwendet wurde, zeigten, daß ein großer Teil des N auf die Cellulose übergeht, von wo er durch NaOH-Extraktion nur noch schwer zu gewinnen ist. (Biochem. J. 40. 197—209. 1946. Harpenden, Herts, Rothamsted Exp. Stat.)

RUNGE. 4420

R. F. Hunter und R. M. Krakenberger, *Palmöl-Carotinoide*. 5. Mitt. *Untersuchung von „Sese“-Palmölen*. (4. vgl. C. 1946. I. 2413.) In dem sehr stark gefärbten Palmöl der Edibe, Abepa u. Lisombe, Varietäten der Ölpalme aus dem Sese-

Distrikt der Goldküste, wurden in üblicher Weise durch Lösungsmittelextraktion, Verseifung u. Adsorption an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Carotine, Lycopin, Lutein u. die Neoisomeren dieser Verb. spektroskop. u. auf Grund ihrer opt. Aktivität nachgewiesen. Nur in einem einzigen Fall fand man Kryptoxanthin. (Biochem. J. 40. 492—93. 1946. Port Sunlight, Res. Dep., Lever Brothers and Unilever Ltd.)

KATHEN. 4420

**A. R. Kemmerer** und **G. S. Fraps**, *Bestandteile von Carotinextrakten aus Pflanzen*. Rohe Carotinextrakte aus verschied. Pflanzen wie Karotten, Aprikosen, Alfalfamehl u. Sumac-Hirsensilage, wurden durch Adsorption an Ca(OH)<sub>2</sub> untersucht u. enthielten eine Verunreinigung A, die aus  $\beta$ -Carotin (I), einem Neo- $\beta$ -Carotin (II), einem neuen Pigment mit der provisor. Bezeichnung Carotin X (III) u. manchmal auch  $\alpha$ -Carotin u. Neo- $\alpha$ -Carotin besteht. II hat nur die Hälfte der Vitamin A-Aktivität von I, III besitzt gar keine. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 714—16. 15/12. 1943. Texas Agric. Exp. Stat.)

FRESENIUS. 4420

**P. J. Drumm** und **W. F. O'Connor**, *Die Pigmente der gelben Iris (Iris pseudacorus)*. Aus den Blumenblättern von *Iris pseudacorus* konnten  $\beta$ -Carotin, *Violaxanthin* u. *Lutein* isoliert, sowie geringe Mengen *Zeaxanthin* spektroskop. nachgewiesen werden. Ferner war ein unkrist. wachartiges Carotinoid anwesend, das dem von KUHN u. WINTERSTEIN (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 197. [1931.] 143) aus *Viola tricolor* isolierten ähnlich ist. — 500 g des bei 50° getrockneten Blätterpulvers werden über N<sub>2</sub> mit PAe. mehrfach extrahiert u. die orangegelben Extrakte im Vakuum bei 40° konzentriert. Nach Verseifen mit 10%ig. Na-Athylat in A. erfolgte Verteilung in 90%ig. Methanol. Bei starkem Schütteln schied sich aus der Methanolphase ein orangefarbener fester Stoff aus, der nach Lösen u. Entwickeln mit CS<sub>2</sub> auf einer CaCO<sub>3</sub>-Säule 3 Zonen gab. Aus der oberen gelben Zone ließen sich rotbraune Nadeln, F. 198—199° (CS<sub>2</sub>), Absorptionsmaxima 501, 469, 441 m $\mu$  (in CS<sub>2</sub>) u. 482, 451, 424 m $\mu$  (in Chlf.) von *Violaxanthin*, aus der mittleren gelben Zone orangegelbe Kristalle, F. 194° (CS<sub>2</sub>), Absorptionsmaxima 511, 478, 446 m $\mu$  (in CS<sub>2</sub>) u. 487, 456, 427 m $\mu$  (in Chlf.) von *Lutein* isolieren u. in der unteren orange gefärbten Zone ließ sich wahrscheinlich *Zeaxanthin*, Absorptionsmaxima 516, 483, 451 m $\mu$ , nachweisen. — Die PAe.-Phase ergab auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säulen nach Entwicklung mit PAe., Elution mit Bzl./A. u. 24std. Stehen auf Eis rötlich-metall. glänzende Prismen von  $\beta$ -Carotin, F. 184°, Absorptionsmaxima 520, 484, 452 m $\mu$  (in CS<sub>2</sub>) u. 485, 452, 424 m $\mu$  (in PAe.). Die methanol. Mutterlaugen wurden mit PAe. extrahiert, aus dem Extrakt mit W. ein Pigment gefällt u. dieses in Bzl. gelöst an eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule adsorbiert. Nach Entw. mit Bzl./Chlf. (1:1) u. Chlf. ergab die Elution ein dunkelrotes Wachs mit den Absorptionsmaxima 497, 466 u. 437 m $\mu$  (in CS<sub>2</sub>). (Biochem. J. 39. 211—12. 1945. Cork, Univ., Coll., Dep. of Chem.)

K. GENEST. 4420

**Sante Mattson** und **Elisaveta Koutler-Andersson**, *Der Säure-Basen-Zustand in Pflanzenwelt, Streu und Humus*. 8. Mitt. *Aciditätsformen*. (7. vgl. C. 1944. I. 792.) Die wichtigsten Hölzer u. ihre Zers.-Prodd., Torfmoose, Algen, Humus, Torf, Lignit u. Kohle wurden nach näher angegebener Verf. auf p<sub>H</sub>, Acidoide u. Säuren untersucht u. die chem. Zusammenhänge zwischen Ausgangsmaterial u. Zers.-Prod. diskutiert. Es werden Titrationskurven aufgestellt für direkte Titration, nach der Hydrolyse mit 2%ig. HCl u. 72%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Man erhält so den Geh. an lösl. Säuren, hydrolysierbaren u. nichthydrolysierbaren Acidoiden. Humus gehört zum nicht-hydrolysierbaren Typ, desgl. Lignit. Instruktive Tabellen u. Kurven. (Lantbruks-högskolans Ann. 12. 70—100. 1944/45.)

GRIMME. 4420

**Sante Mattson** und **Elisaveta Koutler-Andersson**, *Der Säure-Basen-Zustand in Pflanzenwelt, Streu und Humus*. 9. Mitt. *Arten der Basen*. (8. vgl. vorst. Ref.) Zersetzte Rückstände von Buchen- u. Eschenblättern, Hafer u. Erbsenstroh sowie hart- u. weichkochenden Erbsen wurden erschöpfend mit W., NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. u. verd. HCl dialysiert u. die Dialsate u. Rückstände auf ihren Geh. an Ca, Mg, Mn, K, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. SiO<sub>2</sub> analysiert. Es zeigte sich, daß sich divalente Kationen, vor allem Ca, in Verb. mit den Pflanzenacidoiden vergesellschaftet finden u. von diesen allein durch Austausch getrennt werden können. Die Menge des mit Oxalat fällbaren Ca (in Säure lösl.) wächst mit dem Reifungsgrade. Bei elektronegativen Koll. hängt ihre Menge u. ihr Verh. von der Natur u. den Eigg. der akt. Kationen ab. Dies zeigte sich vor allem an den Erbsendialsaten: die hartkochenden Erbsen waren Ca-gesätt., die weichkochenden dagegen Na-gesättigt. Ca-fällende Bestandteile wirken puffernd auf die gefällten Ionen u. regulieren die Aktivität im Saft u. dessen Kolloiden. So ist z. B. Inosit-Hexaphosphorsäure (Phytin) ein solches Fällungsmittel. Das



Acidoid, welches in Cu-gesätt. Form Erbsen schlecht kochbar macht, ist Pektin (ein Polyuronacidoid); es befindet sich vor allem in der Mittellamelle. Nach Sättigung mit Na quillt das Pektin u. wird in heißem W. löslich. (Kunzl. Lantbrugs-högskolans Ann. 13. 153—78. 1946.) GRIMME. 4420

**T. Shen, K. M. Hsieh und T. M. Chen**, *Wirkungen von Magnesiumchlorid und Mangannitrat auf den Ascorbinsäuregehalt in der Sojabohne während der Keimung, mit Beobachtungen über die Wirksamkeit der Ascorbinsäureoxydase*. Es wurde gefunden, daß bei der Keimung der Sojabohne der Geh. an Ascorbinsäure (I) u. die I-Oxydasewirksamkeit zunehmen. Diese Zunahme wird durch  $MgCl_2$  u.  $Mn(NO_3)_2$  in einer Konz. von etwa 10 p. p. m. der metall. Ionen in der Eintauchfl. noch gesteigert. Durch diese Salze wird auch die I-Oxydasewirksamkeit während der Keimung weiter erhöht. Während die Zunahme der I-Oxydase im Sproß stärker ist als diejenige in den Kotyledonen, ist das Verhältnis bei I umgekehrt. Die mittlere I-Zunahme in den Kotyledonen durch Mg war 14,4%. Es ist noch nicht geklärt, inwieweit die Steigerung der I-Zunahme durch Mg u. Mn in der keimenden Bohne oder während der Aufarbeitung erfolgt. (Biochem. J. 39. 107—110. 1945. Kunning, China, Tsinghua Univ., Physiol. Labor.) SCHWAIBOLD. 4425

**Chr. Engel und A. M. de Vries**, *Der Tocopherol-(Vitamin E)-Gehalt einiger Nahrungsmittel aus holländisch Ostindien*. Mittels der Technik von EMMERIE u. ENGEL, die in der Weise abgeändert wurde, daß bei der Verseifung 100 mg Pyrogallol/50 ml A.-Extrakt als Schutzmittel zugegeben wurden, wurde der Tocopherol-Geh. einiger ostind. Nahrungsmittel vegetabil. Herkunft bestimmt. An der Spitze stehen Blätter von *Carica papaya* mit 36 mg%. (Z. Vitaminforsch. 18. 89—91. 1946. Batavia, Dutch Red Cross Hyg. Inst.) LOCH. 4425

**H. C. Wager**, *Die Wirkung des pH auf die Schwärzung am Stengelende der Kartoffel*. Die Schwärzung an der Stengelbasis der Kartoffel, hervorgerufen an enzymfreien getrockneten Streifen der Knollen, die 1 Std. in Phosphat-Citrat-Puffer aufgeweicht, 10 Min. gekocht u. dann 30 Min. der Luft ausgesetzt wurden, nimmt oberhalb eines für jede Sorte charakterist. pH-Wertes schnell zu. Die Farbtiefe wurde visuell geschätzt. Absorptionsmessungen an wss. Extrakten bei variiertem pH zeigten, daß es sich um ein einzelnes Pigment handelt, das von Melanin verschied. ist, in verschied. Kartoffelsorten in verschied. Menge auftritt u. dessen Farbe vom pH reversibel beeinflußt wird. (Biochem. J. 39. 482—85. 1945. Cambridge, Univ., Low Temp. Station u. Dep. of Sci. and Ind. Res.) RUNGE. 4450

**Walton J. Smith**, *Wirkung von Penicillin auf die Samenkeimung*. Unters. des Einfl. von therapeut. Penicillin (I)-Proben des Handels u. von gereinigtem krist. I auf die Keimfähigkeit von Rettichsamen. Die Komponenten der Handels-I: *N-Penicillin G*, *K* u. *Dihydropenicillin F* zeigten ebenso wie gereinigtes u. rohes *Streptomycinsulfat* keine Hemmwrg. auf die Keimung. Nach Prüfung der in allen I-Chargen festgestellten *Phenyllessigsäure*, *Indol-3-essigsäure* (II) u. *Furonsäure* (furoic acid) war die Wachstumshemmung allein auf den II-Geh. zurückzuführen. Die gereinigten I blieben ohne Einfl. auf die Keimung. (Science [New York] 104. 411—13. 1/11. 1946. Brooklyn, N. Y., Chas. Pfizer & Co., Inc.) DOSSMANN. 4455

**Gunnar Steensholt**, *Über Methylierungsprozesse in gebleichten Weizenkeimen*. Es wurde festgestellt, daß durch Ausschluß von Licht gebleichte Weizenkeime nicht fähig sind, eine Methylierung von Äthanolamin zu Cholin mit Hilfe von Methionin als Methyldonor zu katalysieren. (Acta physiol. scand. 11. 136—40. 27/4. 1946. Kopenhagen, Univ., Biochem. Inst.) KIMMERLE. 4455

**Philip R. White**, *Zehn Jahre Wachstum von abgeschnittenen Tomatenwurzeln*. Asept. Tomatensamen (Bonny Best) wurde Ende Februar 1933 auf sterilem Filtrierpapier ausgesät. Die Sämlingswurzeln wurden, nachdem sie eine Länge von wenigstens 10 mm erreicht hatten, abgeschnitten u. in Nährsalzlg. gebracht, in der eine Wurzel weiterwuchs. Durch Wiederholung des Abschneidens der 1—2 cm langen Wurzelspitzen gelang es, im Laufe von 10 Jahren in einer besser geeigneten Nährlg. aus diesem einen Sämling ca. 80 000 Versuchskulturen zu ziehen. Die Wurzel wächst weiter. — 94 Literaturangaben. (Nature [London] 152. 125—28. 31/7. 1943. Princeton, N. J., Rockefeller Inst. for Med. Res.) GROH. 4480

**Kenneth V. Thimann**, *Wachstumshormone bei Pflanzen*. Literaturzusammenstellung über Entdeckung u. Wrkg. der pflanzlichen Wuchsstoffe bis 1937. — 13 Literaturzitate. (Smithsonian Instn. Publ., Rep. 1941. 393—400. 1942. Cambridge, Mass., Harvard Biol. Labors.) HANSCHKE. 4485

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

**Michael Kniazuk und Klaus Unna**, *Eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Aufzeichnung des Herzschlages. Ihre Anwendung zur Beobachtung der Kreislaufwirkung des Epinephrins und Carbaminoylcholins.* Eine Meth. zur kontinuierlichen Aufzeichnung des Herzschlages auf einen gewöhnlichen Kymographen wird mit verschied. Abb. u. Zeichnungen beschrieben. Epinephrin u. Carbaminoylcholin wurden als Anwendungsbeispiele mittels dieser Methodik untersucht. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 76. 275—81. Nov. 1942. Rahway, N. J., Merck Inst. for Therapeut. Res.)  
SCHMERSAHL. 4500

**R. Dufait**, *Die spezifische dynamische Wirkung von Eiweiß und Aminosäuren.* Die verschied. Theorien über die spezif. dynam. Wrkg. von Eiweiß u. Aminosäuren werden krit. miteinander verglichen. Obgleich keine von ihnen befriedigend ist, haben sie befruchtend auf die allg. Physiologie gewirkt. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 6. 61\*—67\*. Mai 1944.)  
WESLY. 4500

**R. Conden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin**, *Entscheidung von Aminosäurelösungen.* Die App. besteht aus einer hängen Kohleanode in  $n/10$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die sich in einem dicken Cellophanbeutel befindet. Dieser taucht in die zu entsalzende Lsg. ein, die sich in einer Celluloidzelle über einer zirkulierenden Hg-Kathode befindet. Wirkungsweise u. Störungsquellen werden besprochen. (Biochem. J. 39. XLVI. 1945.)  
NEHRING. 4500

**Francis D. Moore**, *Bestimmung des Gesamtkörperwassers und der festen Bestandteile mit Isotopen.* Der Gesamtwassergeh. des Körpers wurde an Kaninchen u. am Menschen mit Hilfe von D<sub>2</sub>O untersucht. Die D<sub>2</sub>O-Konz. im Serum wurde nach 1 Std. nach LINDSTROM-LANG u. Mitarbeiter [1935] u. LOWRY u. HUNTER (J. biol. Chemistry 159. [1945.] 465) bestimmt. Vergleichende Unterss. an Kaninchen, deren Körper völlig getrocknet waren, zeigten, daß der Wassergeh. der Kadaver dem mit der D<sub>2</sub>O-Meth. gefundenen entsprach. Entsprechende Verss. werden mit radioakt. K gemacht, u. die Verteilung von K zwischen Zellen u. Körperfl. beschrieben. Die Möglichkeiten der Meth. werden kurz diskutiert. (Science [New York] 104. 157—60. 16/8. 1946. Boston, Mass., Massachusetts Gen. Hosp., Harvard Med. School.)  
WOLFGANG ALBRECHT. 4510

**Albert E. Sobel, Morris Rockenmacher und Benjamin Kramer**, *Die Zusammensetzung der Knochen in Beziehung zum Blut und zur Nahrung.* Die Zus. der Knochen, wie sie durch die Formel  $\text{CaCO}_3 \cdot n(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$  (in welcher das Ca durch andere Basen ersetzt sein kann) dargestellt wird, zeigte bei 6 von 7 Rattengruppen einen Überschuß an bas. Bestandteilen. Das Verhältnis der gesamten Basen zu P war 1,52 bis 1,57, während das von Ca : P zwischen 1,48 u. 1,52 (theoret. Wert 1,50) lag. Der Überschuß an P fordert die empir. Zus. von  $(\text{CaHPO}_4)_{1,9}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)_2 \cdot n$  wurde durch das Verhältnis  $\text{PO}_4 : \text{CO}_3$  gemessen u. scheint den gleichen Wert wie P : CO<sub>2</sub> im Serum zu haben. n liegt zwischen 1,86 u. 3,33 bei den verschied. Vers.-Gruppen. Es konnte weiter gezeigt werden, daß die Zus. der täglichen Nahrung sich auf das Blutserum u. auf die Zus. der Knochen auswirkt, bes. auf das Verhältnis Ca : P. (J. biol. Chemistry 159. 159—71. Juni 1945. New York, Jewish Hosp. of Brooklyn. Ped. Res. Lab.)  
BAERTICH. 4510

**Bruno Steinhardt**, *Das biologische System Calcium-Phosphat-Citrat.* Bei analyt. Unterss. von verschied. biol. Stoffen (Eischalen, Austerschalen, Korallen, Keratin) wurde festgestellt, daß diese alle Ca, Phosphat u. Citrat enthalten. (Acta physiol. scand. 12. 381—84. 30/12. 1946. Lund, Univ., Physiol. Inst.)  
KIMMERLE. 4510

**Michael Leiner und Gertrud Leiner**, *Der Zinkgehalt in den Augen von Knochenfischen.* 2. Mitt. (Vgl. auch C. 1943. II. 128.) Die Unterss. zur Best. des Zn-Geh. in den Augengeweben wurden an Trockenpulvern aus Ader-, Regenbogen-, Sehhaut u. Glaskörper durchgeführt. Verwendet wurden Jenaer Gerätglas G 20 u. glasdestilliertes Wasser. Gearbeitet wurde mit Diphenylthiocarbazon (Dithizon) u. Oxychinolin. Es wurde zwischen den beiden Verf. eine Differenz von durchschnittlich 10% festgestellt. Untersucht wurden: Blaufelchen (Corregonus Wartmanni Bloch), Seeforelle (Trutta lacustris L), Gangfisch (Corregonus macrophthalmus Nüssl), Brachsen (Abramis brama), Plötze (Leuciscus rutilus), Barsch (Perca fluviatilis C), Seesäbbling (Salmo salvelinus L), Quappe (Lota vulgaris C) u. Aal (Anguilla vulgaris L). Es wurden gefunden in mg% (Durchschnittswerte): Aderhaut 1186, Regenbogenhaut 643, Silberhäutchen 575, Aderhautkörper 98, Sehhaut 92, Linse 2 (jeweils 17—22 Tiere). Es wurde kein Unterschied zwischen Oberflächen- u. Tiefenfischen festgestellt. Es wird angenommen, daß die organ. Zn-Verb. ein



Zinkprotein ist. (Biol. Zbl. 64. 293—305. Juli/Dez. 1944. Berlin, Univ., Physiolog. chem. Inst. u. Langenargen/Bodensee, Inst. für Seenforschung.) LÜPNITZ. 4510

J. D. Kurbatow und M. L. Pool, *Radioaktive Isotope zur Untersuchung von Spurenelementen in lebenden Organismen*. Die mitgeteilten Unterss. basieren auf den Erkenntnissen von LAWRENCE (C. 1937. I. 4601), wonach alle chem. Elemente radioakt. gemacht u. z. T. im lebenden Organismus durch ihre entsprechenden radioakt. Isotope nachgewiesen werden können. Zum großen Teil ist die Lebensdauer der Isotope im Organismus ebenso wie ihre Strahlungsintensität für ihren Nachw. ausreichend. Außerdem ist die Strahlungsmessung soweit vervollkommen, daß auch Spurenelemente mit schwacher Strahlung nachweisbar sind. Zum anderen Teil jedoch kann infolge Fehlens geeigneter Isotope eine Anzahl radioakt. Spurenelemente noch nicht nachgewiesen werden. So existieren z. B. von Al, Mg, Li u. Br keine Isotope mit für biolog. Unterss. ausreichender Verweildauer im Organismus. In solchen Fällen werden indirekte „Spurenelemente“, d. h. radioakt. Isotope chem. Elemente benutzt (z. B. Ga an Stelle von Al). — Die radioakt. Spurenelemente werden gruppenweise unter dem Gesichtspunkt ihrer Strahlungsintensität u. Lebensdauer im lebenden Organismus zusammengefaßt u. in Tabellen mitgeteilt. Der quantitative Nachw. jedes Elementes in irgendeiner seiner chem. Verb. mittels radioakt. Isotope basiert auf der Tatsache, daß radioakt. Isotope in homogener Mischung mit inakt. Isotopen des gleichen chem. Elementes das feste Element so lange begleiten, wie keine besonderen Bedingungen eintreten, welche dieses Gemisch trennen. Dabei bleibt bis zu ihrer Trennung das ursprüngliche Mischungsverhältnis erhalten. Ihr Nachw. erfolgt mittels Elektrometers oder mit Hilfe des GEIGER-MÜLLER-Zählers. Das Elektrometer mißt den Gesamtionisierungseffekt aller in die Ionisierungskammer eintretenden Partikel, während der GEIGER-MÜLLER-Zähler die Anzahl der einzelnen Atomzerfallsteilchen registriert. Letzterer App. besitzt gegenüber dem Elektrometer den Vorteil, daß er sich auch zum Arbeiten mit Flüssigkeitsproben eignet. — Es werden 2 Verss. beschrieben. Voraussetzung für erfolgversprechende Unterss. sind die richtige Auswahl der Isotope, die genaue Einstellung der Vers.-Dauer auf die Verweildauer der ausgewählten Isotope u. die Einstellung der Meßverhältnisse auf die radioakt. Intensität der Isotope. (Chem. Reviews 32. 231—48. April 1943. Columbus., Ohio, Ohio State Univ.)

BASFELD. 4520

P. J. Drumm, W. F. O'Connor und L. P. Renouf, *Die Pigmente von Schwämmen*. 1. Mitt. *Die lipoiden Pigmente des Schwamms Hymeniacidon sanguineum (Grant)*. Aus dem roten Schwamm Hymeniacidon sanguineum konnten die Carotinoide  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Carotin u. Echininon isoliert werden. Das Crustaceenpigment Astacin war nicht nachzuweisen. — Nach Entwässern des zerkleinerten Schwammes mit Aceton wurde 1 kg Trockenschwamm 3mal mit Ae. extrahiert. Nach Verdampfen des Ae. wurde der rötlich-butterähnliche Rückstand durch 3std. Erhitzen auf 40° mit 10%ig. Methanol/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in N<sub>2</sub>-Athmosphäre verseift, anschließend 3mal mit Leichtpetroleum (LP) (Kp. 60—80°) extrahiert. Nach Abscheiden der Sterine über Eis wurde der LP-Extrakt in 90%ig. Methanol verteilt. In der vom Methanol befreiten LP-Phase ergab Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Entw. mit 2%ig. u. 10%ig. Bzl. in LP u. mehrfachem Rechromatographieren eine violette Zone u. nach Elution aus Bzl./Methanol blauviolette Nadeln, die durch F. 192—193° u. eine breite Bande bei 488  $\mu$  (in CS<sub>2</sub>) als Echininon identifiziert wurden. Aus den fraktionierten Filtraten des Chromatogramms ließen sich violette Prismen von  $\alpha$ -Carotin, F. 182—184° (LP), Absorptionsmaxima 511, 478, 448  $\mu$  (in CS<sub>2</sub>) u. 478, 448  $\mu$  (in LP), rötlichbraune Prismen von  $\beta$ -Carotin, F. 181—182° (Bzl./Methanol), Absorptionsmaxima 520, 484, 452  $\mu$  (in CS<sub>2</sub>) u. 484, 452, 426  $\mu$  (in LP), sowie dunkelrote Prismen von  $\gamma$ -Carotin, F. 176—177° (Bzl./Methanol 2 : 1), Absorptionsmaxima 534, 496, 463  $\mu$  (in CS<sub>2</sub>) u. 508, 474, 446  $\mu$  (in Chlf.) erhalten. In der Methanolphase konnten nach LP-Extrakten u. Chromatographie geringe Mengen Pigmente mit den Absorptionscharakteristiken des  $\gamma$ -Carotins nachgewiesen werden. (Biochem. J. 39. 208—10. 1945. Cork, Univ. Coll., Dep. of Chem. and Zool.)

K. GENEST. 4520

P. B. D. de la Mare und F. B. Shorland, *Die ungesättigten C<sub>20</sub>-Fettsäuren von tierischen Fetten*. (Vgl. C. 1945. II. 742.) Kurzbericht. An Hand des Schrifttums wird dargelegt, daß auf Grund der Arbeitsweise der Esterfraktionierung in gewissen tier. Depot- u. in MilCHFetten 1—3% ungesätt. C<sub>20</sub>-Fettsäuren vorhanden sind, deren exakte Identifizierung wegen der obwaltenden präparativen Schwierigkeiten noch nicht erfolgt ist; die Ergebnisse sind bei Zugrundelegung der Polybromidzahl

niedriger als bei der Auswertung des Verseifungsäquivalentes. Nach BALDWIN u. LONGENECKER (vgl. C. 1946. II. 429) enthält menschliches Milchfett 2—5% Eicosadiensäure (Best. auf spektroskop. Wege vor u. nach der Alkaliisomerisierung). Bei der Unters. von 4 kg Schweinerückenfett (Fütterung mit Magermilch) werden in der C<sub>20</sub>-Fraktion etwa 15% ungesätt. C<sub>18</sub>-Fettsäuren nachgewiesen u. daneben (spektrometr.), bezogen auf das Gesamtfett, 0,2% Eikosadien- u. noch weniger Eikosatetraensäure. Bei der fraktionierten Kristallisation von 25 g der vorgenannten C<sub>20</sub>-Fraktion fallen 10 g Säuren an, die höchstens 5,4% an Dien- u. Polyenfettsäuren enthalten; es handelt sich vorzugsweise um Eikosensäure. Die Annahme, daß die ungesätt. C<sub>20</sub>-Fettsäuren dem Futter entstammen, erscheint unwahrscheinlich, weil letzteres weder Eikosen- noch Eikosadiensäure enthält. Nach BOSWORTH u. Mitarbeiter (J. biol. Chemistry 103. [1933.] 115; 107. [1934.] 489) finden sich die ungesätt. C<sub>20</sub>-Fettsäuren auch im Kuhmilchfett. Hinweis auf den essentiellen Charakter der Linol-, Linolen- u. Arachidonsäure für die Ratte; Möglichkeit einer bes. physiolog. Wrkg. der Eikosadiensäure. (Nature [London] 155. 48—49. 13/1. 1945. Wellington, N. Z., Dep. of Agric., Animal Res. Div., Chem. Sect.)

TÄUFEL. 4520

**Chester F. Burmaster**, *Eine Untersuchung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phospholipoiden*. Cephaline (I) u. Lecithine (II) wurden aus Eidotter u. Kälberhirn isoliert u. in die entsprechenden  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Fraktionen getrennt, die mit 0,1 n alkoh. NaOH hydrolysiert u. auf  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Isomere u. N-haltige Komponente analysiert wurden. Stabilität der Glycerylphosphat (III)-Isomeren, die in alkal. im Gegensatz zur sauren Lsg. in der Verschiebung zur  $\alpha$ -Komponente eintritt, konnte bestätigt werden. Entgegen anderweitigen Untersuchungsergebnissen bestehen die  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Fraktionen von I u. II nicht aus reinen Isomeren, sondern aus etwa gleichen Anteilen  $\alpha$ - u.  $\beta$ -III. Es ist jedoch sehr fraglich, ob es sich um ein Gleichgewicht handelt, da das Verhältnis weder durch Alkalikonz. noch Hydrolysendauer einflußbar ist. Die Löslichkeitsunterschiede der I- u. II-Isomeren sind vermutlich nicht auf Isomerie, sondern bestimmte Verunreinigungen (II durch Cephalin, I durch Serin- u. Inosit-Phosphatid, jeweils in den  $\beta$ -Fraktionen bes. angereichert) zurückzuführen.  $\beta$ -I aus Kälberhirn ähnelt stark dem von FOLCH u. WOOLLEY (C. 1943. I. 1064.) beschriebenen Inositphosphatid. (J. biol. Chemistry 165. 565—76. Okt. 1946. Rochester, Univ., School of Med. and Dent., Dep. of Biochem. and Pharmacol.)

KÖNIGSDORF. 4520

**Chester F. Burmaster**, *Ein Vergleich der Hirncephalinfraktionen*. Cephalin aus Kälberhirn wurde nach der Meth. von J. FOLCH (C. 1943. I. 407.) in 5 Fraktionen aufgeteilt u. deren Löslichkeiten u. chem. Analysen verglichen mit denen von  $\alpha$ -(I) u.  $\beta$ -Cephalin (II). Ergebnisse zeigen, daß Inosit-Phosphatid der Hauptbestandteil von II, Phosphatidylserin u. -äthanolamin die von I sind (vgl. vorst. Ref.). (J. biol. Chemistry 165. 577—83. Okt. 1946.)

KÖNIGSDORF. 4520

**I. L. Chaikoff** und **C. Entenman**, *Lipide in Blut, Leber und Eidotter der Schildkröte*. Vff. untersuchten die Lipide im Blut von 103 Schildkröten (*Chrysemis picta belli*, *Pseudemys scripta*), u. zwar Männchen, Weibchen mit untätigem Ovar. ferner mit tätigem Eierstock u. Weibchen, welche akt. Ovarien zeigten u. bei denen sich Eier im Eileiter fanden. Dabei fanden sie bei Weibchen, in deren Ovarien zahlreiche große Eier festgestellt wurden, einen erhöhten Lipidgeh. des Blutes. Die ausgesprochenste Steigerung beobachteten sie beim Neutralfett, auch die Vermehrung der Phospholipide u. des Cholesterins war statist. eindrucksvoll. — Es werden Vglg. zwischen Schildkröte u. Vogel betr. dem Zusammenhang der Ovarialtätigkeit u. des Lipidgeh. im Blut angestellt. Da die Eier bei Vogel u. Schildkröte reichlich Fettsubstanzen enthalten, liegt der Schluß nahe, daß der Anstieg der Blutlipide während der Aktivität des Ovars, der beim Säuger nicht stattfindet, einen Mechanismus zur Fettmobilisation zum Zweck der Eidotterbildung darstellt. — Bei den Lipiden der Leber wurden keine deutlichen Unterschiede zwischen Männchen u. weibl. Tieren in den verschied. Stadien der Ovulation gefunden. (J. biol. Chemistry 166. 683—89. Dez. 1946. Berkeley, Univ. of Calif., Med. School, Div. of Physiol.)

STEGEMANN. 4520

**J. L. St. John** und **A. B. Caster**, *Wasserbindung in Eiereiweiß*. Untersucht wurde Eiweiß von nicht über 5 Std. alten Eiern. Die beobachteten Unterschiede des gebundenen Wassers im Eiweiß ergaben keine Beziehung zu der sogenannten Feuchtigkeit. (Arch. Biochemistry 4. 45—49. 1944. Pullman, Wash., Agric. Exp. Stat., Div. of Chem.)

RAUSCHNING. 4520



**K. Weil und Werner Kuhn, Untersuchungen über den optischen Reinheitsgrad von Aminosäuren in natürlichen Eiweißstoffen.** Mit Hilfe des negativ drehenden Antipoden von 2.2'-Dioxy-3.3'-dicarboxydinaphthyl-(1.1') [(—)-I] ist es möglich, kleine Mengen *d*(—)-Leucin [*d*(—)-II] neben großen Mengen des natürlichen *l*(+)-II nachzuweisen, da (—)-I mit *d*(—)-Leucinmethylester [*d*(—)-III] ein schwerlös. gutkrist. Salz bildet, was bei dem anderen Antipoden von III oder anderen Aminosäuren nicht der Fall ist. Mit dieser Meth. wurden in natürlichen Eiweißen durch Hydrolyse zu den Aminosäuren, Veresterung zu den Methylestern, Trennung durch Dest. u. Behandeln mit (—)-I der Geh. an „unerwünschtem“ *d*(—)-II geprüft. Die Genauigkeit der Meth. liegt etwa bei 0,5—0,8% *d*(—)-II neben über 99% *l*(+)-II u. kann durch Abtrennen des Hauptbestandteiles in ihrer Empfindlichkeit noch gesteigert werden. Haarproben von 2 alten Pferden ergaben in dieser Weise einen Geh. an *d*(—)-II von 3,3 u. 1,6%, bei einem jungen (7jährigen) Pferd dagegen 0%. Es ist also durchaus möglich, daß mit fortschreitendem Alter eine Abnahme der Reinheit der opt. akt. Verb. im Organismus eintritt. In einem aus Milch gewonnenen Casein wurde kein *d*(—)-II gefunden. Kontrollverss. zeigten, daß bei der Hydrolyse der Eiweißstoffe, bei der Veresterung u. der Dest. keine Racemisierung stattfindet. — Physikal. Daten: *l*(+)-III-(+)-I: C<sub>35</sub>H<sub>44</sub>O<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, F. 217,5—218° (korr.); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 113,33° (c = 0,474; CH<sub>3</sub>OH); die Löslichkeit beträgt bei 28,5° 0,44 ± 0,4 g/100 g CH<sub>3</sub>OH. — *d*(—)-III-(—)-I; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> — 113,56° (c = 0,411; CH<sub>3</sub>OH). — *l*(+)-III-(—)-I; nichtkristallin. — *l*(+)-III-(—)-I: F. 170—174°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> — 85,8° (c = 0,711; CH<sub>3</sub>OH). (Helv. chim. Acta 27. 1648—69. 1/12. 1944. Basel, Univ., Phys.-Chem. Inst.) LEHWALD. 4520

**R. Conden, A. H. Gordon, A. J. P. Martin, O. Rosenheim und R. L. M. Synge, Die Nichtidentität von Thudichum-, Glykoleucin- und Norleucin.** Vff. untersuchen Originalproben von THUDICHUM-Glykoleucin (I), die 1882 aus Hirnproteinen isoliert wurden, auf ihre opt. Aktivität u. papierchromatograph. in wassergesätt. Benzylalkohol auf ihre Identität mit Norleucin (II). Außerdem wurden die Präpp. mit L-Aminosäureoxydase von Proteus vulgaris u. von Penicillium roqueforti behandelt, sowie die Acetylderiv. dargestellt. Aus allen Unters. ergab sich, daß I nicht mit II ident. ist, sondern DL-Leucin darstellt. Die papierchromatogr. Unters. saurer Hydrolysate von Rinderrückenmark ergab ebenfalls die Abwesenheit von II. (Biochem. J. 39. 251—58. 1945. Leeds, Wool Industr. Res. Ass.; London, Nat. Inst. for Med. Res. and Lister Inst. of Preventive Med.) NEHRING. 4520

**W. H. Pearlman, Eine Untersuchung der neutralen, nicht verseifbaren Fraktion der Ochsen-galle.** Bei der Aufarbeitung der neutralen Fraktion von Ochsen-gallen werden außer Cholesterin 5 Verb., A—E, isoliert, deren Struktur bisher mangels Masse nicht ermittelt werden konnte. B dürfte ein allo-Pregnanderiv. sein, ist aber nicht ident. mit 3β,20α-Pregnandiol.

Versuche (FF. korr.): Verb. A, C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub>, F. 300°, aus 15 kg Ochsen-galle (mit 70% fester M.) durch 18—20std. Hydrolysieren mit 6%ig. NaOH bei 104°, Zufügen von HCl, Extrahieren des Nd. (I) roher Gallensäuren mit Äthylacetat, Aufnehmen des Abdampfückstandes in verd. Alkali u. Ausäthern; 4std. Kochen des Abdampfückstandes mit 5%ig. methanol. KOH u. fraktionierte Kristallisation; Verteilen des nach Abziehen von 50 g Cholesterin erhaltenen Nd. (29,7 g) zwischen 70%ig. A. u. PAe., Behandeln der alkoh. Fraktion mit GIRARD-T-Reagenz (4,5 g Keton); hieraus 3,63 g ätherlös. Semicarbazone; Ausziehen mit sd. Äthylacetat u. Hydrolysieren mit schwacher Säure; Prismen aus Äthylacetat; 400 mg (Ausbeute); H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. kirschrot. Monoacetat, C<sub>29</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>, F. 216—217°, aus A. Nadeln. Monobenzoat, F. 155—157°. — Verb. B, C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>, F. 192—193°, aus der bei der vorst. GIRARD-T-Behandlung entstehenden nichtketon. Fraktion (11,5 g) durch Aufnehmen in Bzl. u. Fällen mit PAe., Behandeln der Ndd. mit überschüssigem 2%ig. Digitonin in 70%ig. CH<sub>3</sub>OH, Aufnehmen der Digitonide in Pyridin, Zufügen von Ae. u. Behandeln des Nd. mit Äthylacetat; 56 bzw. 15 mg. Dibenzoat, C<sub>35</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub>, F. 234—235°, aus A. Nadeln. — 3β,20α-Pregnandiol, Dibenzoat, C<sub>35</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub>, F. 167 bis 168°, aus A. Platten. — Verb. C, C<sub>25-26</sub>H<sub>40-42</sub>O<sub>4</sub>, F. 255—257°, aus der Mutter-lauge des Digitonin-Nd. von B mit Äthylacetat; Nadeln aus Äthylacetat; 65 mg. Monoacetat, C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub>, F. 187°, aus CH<sub>3</sub>OH Nadeln. — Verb. D, C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub>, F. 232 bis 233°, bei vorst. B aus dem in Bzl.-PAe. lösl. Anteil (1,99 g) durch Aufnehmen in Ae., Chromatographieren an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Reinigen über das Monoacetat (C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>, F. 111°, Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 72° [c = 0,806; absol. A.]; 28 mg). — Verb. E, C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>, F. 202°, aus I in Bzl. durch Fällen mit PAe. Behandeln des Nd. mit GIRARD-T-Reagens, dann mit Äthylacetat u. Reinigen über das Diacetat (C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub>, F. 142,5°

Nadeln aus wss. CH<sub>3</sub>OH); 62 mg. (J. Amer. chem. Soc. 66. 806—09. Mai 1944. Worcester, Mass., Clark Univ., Physiolog. Labors.) LEHWALD. 4520

**Bernard Lustig und Albert A. Kondritzer**, *Die Wirkung konzentrierter Säuren auf Haar und Wolle*. Bei Behandlung mit konz. Säuren können Säuregruppen dem Keratin der Faser angelagert werden. Wird die behandelte Faser einer Extraktion mit alkal. Thioglykol u. nachfolgender Dialyse unterworfen, so wird ein Protein erhalten, das bei p<sub>H</sub> 5—6 oder höher lösl. ist. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wirkt nicht auf den Cystin-, Histidin- oder Thioningeh. ein; bei Serin u. Phenylalanin ist eine Minderung festzustellen, doch bei Arginin, Tyrosin u. Tryptophan werden die Verluste erheblich. (Arch. Biochemistry 8. 51—56. 1945. Stamford, Conn., Lawrence Richard Bruce, Inc., Res. Labors.) RAUSCHNING. 4520

**Bernard Lustig, Albert A. Kondritzer und Dan H. Moore**, *Hydrolyse von Haar, chemische und physikalische Eigenschaften der Haarfraktionen*. (Vgl. vorst. Ref.) Histolog. zeigt das Haar drei verschied. Zellstrukturen: Cutis, Cortex u. Medulla. In einer einzelnen Fraktion der Oberhaut waren Tyrosin u. Histidin enthalten, obwohl ein colorimetr. Nachweis nicht möglich war. Mkr. wurde die nichtkristalline Struktur der Cutis festgestellt. Aus der Rindenschicht (Cortex) wurden mittels alkal. Thioglykollsg. Extrakte erhalten, die eine einzelne elektrophoret. Komponente enthielten. Die Markschiebt (Medulla) war in alkal. Thioglykollsg. unlösl. u. auch durch Pepsin nicht verdaulich. Theoret. Ausführungen als Ergebnisse der experimentellen Arbeit, unter Berücksichtigung der Keratinstruktur, folgen. (Arch. Biochemistry 8. 57—66. 1945. Stamford, Conn., Lawrence Richard Bruce, Inc., Res. Labors., and New York, Columbia Univ., Coll. of Phys. & Surg., Dep. of Biochem., Electrophoresis Labor.) RAUSCHNING. 4520

**A. Polson, F. J. Joubert und D. Haig**, *Eine elektrophoretische Untersuchung von Kobragiften*. Elektrophoret. Unterss. der Gifte der Kobraarten Naja nigricollis, N. haja, N. naja, N. flava u. Sepedon haemachates ergaben das Vork. von 10 Komponenten, von denen 4—8 in den einzelnen Giften nachweisbar waren. Die in allen Giften vorliegende Komponente T mit einer Mobilität von  $6,4 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/Sek./Volt wurde als diejenige erkannt, die die neurotox. u. hämolyt. Aktivität besitzt. Die bei 2° u. p<sub>H</sub> 6,2 erhaltenen Elektrophoresediagramme der Gifte werden wiedergegeben. (Biochem. J. 40. 265—69. 1946. Onderstepoort, Union of South Africa, Sect. of Virus Diseases and Protozoology.) KRUSEN. 4520

**Maurice B. Visscher, Richard H. Varco, Charles W. Carr, Robert B. Dean und Dorothy Erickson**, *Bewegung des Natriumions zwischen Dünndarmlumen und Blut*. (Vgl. C. 1945. II. 1206.) Mit <sup>24</sup>Na als Traceremittent wurde das Ausmaß der Ein- u. Auswanderung von Na<sup>+</sup> an verschied. Abschnitten des Hundedünndarms in chirurg. period. angelegten Schlingen festgestellt. Meth. u. Berechnungen werden erläutert. Die absol. Höhe der in jeder Richtung transportierten Ionenmenge kann aus der geförderten Nettomenge u. der absol. Stärke der Bewegung in einer Richtung berechnet werden. Die Resultate beider Bewegungsrichtungen stimmten überein. Na<sup>+</sup> wanderte bei allen Verss. meßbar gleichzeitig in beiden Richtungen durch das Darmepithel, selbst gegen ein hohes Konzentrationsgefälle. Die Na<sup>+</sup>-Wanderung vom Blut (B) zum Darm (D) u. umgekehrt nimmt vom Jejunum über das Ileum zum Kolon ab. Die Stärke der Bewegung B = D war unter den Verss. Bedingungen proportional der Na<sup>+</sup>-Konz. im Dünndarm, ein Zeichen für den dynam. bedingten Charakter der Wanderung. Der Unterschied zwischen Na<sup>+</sup>-Aus- u. -Einwanderung ist gewöhnlich beim Kolon größer als beim Ileum. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß die gesamte Übergangsmenge an Na<sup>+</sup> zwischen Darm u. Blut in 83 Min. etwa die Masse vom gesamten Plasma-Na<sup>+</sup> erreicht. Die Ergebnisse sprechen dafür, daß die Na<sup>+</sup>-Wanderung durch lebende Membranen stärker von dynam. als von strukturellen Faktoren abhängt. (Amer. J. Physiol. 141. 488—505. 1/6. 1944. Minneapolis, Univ. of Minn., Dep. of Physiol.) SCHULENBURG. 4550

**Tore Broman und A. M. Lindberg-Broman**, *Eine experimentelle Untersuchung von Permeabilitätsveränderungen der Gehirngefäße (Blut-Liquor-Schranke), die durch chemische oder physikochemische Stoffe hervorgerufen werden*. Nach Schädigung der Gehirngefäße wird die Permeabilität der Blut-Liquor-Schranke (I) gestört, u. Trypanblau kann aus den Gefäßen austreten. Bei Meerschweinchen, Kaninchen oder Katzen wurden Veränderungen der I entweder durch direkte Injektion in die Gehirnarterie, durch lokale Applikation an den Piagefäßen oder durch 1 Min. Einspritzen von Testsubstanzen in die Gehirngefäße hervorgerufen. Eine Schädigung kam durch dest. W., hyperton. NaCl-Lsg., Säuren, Alkali, Na-Glykocholat,



Na-Desoxycholat, A., Cobra- u. Bienengift zustande. Keine Wrkg. zeigten Adrenalin, Acetylcholin u. Histamin. Die wirksamen Substanzen stören die I-Funktion in viel geringeren Konz. schon, wenn sie an die Intima gelangen können, als an der Adventitia. Auch durch osmot. Druck- oder p<sub>H</sub>-Veränderungen wird die Permeabilität von I erheblich gestört, Proteine können somit also erst dann die Gehirngefäße verlassen, wenn sie auf diese einen tox. Einfl. haben. Lokale allerg. Gehirn-Rkk. können durch Injektion von Antigenen (Pferdeserum) ausgelöst werden. Durch eine mechan. Verletzung können Antikörper vom Blut in das Gehirn eindringen. (Acta physiol. scand. 10. 102—25. 29/9. 1945. Lund, Stockholm, Univ., Physiol. Inst.)

KIMMERLE. 4550

**Harry Keil, David Wasserman und Charles R. Dawson**, *Beziehungen zwischen Überempfindlichkeiten gegenüber Giftefeu und Kaschu-Nußschalenflüssigkeit*. Mehr als 150 gegenüber Giftefeu überempfindliche Patienten reagierten in gleicher Weise auf *Cardol*, den wirksamsten Bestandteil u. meist auch auf einige andere Inhaltsstoffe aus *Kaschu-Nußschalen* (Familie der Anacardiaceen). Diese Gruppenrk. beruht auf der diesen Giftstoffen gemeinsamen langen ungesättigten Seitenkette in m-Stellung zu einer phenol. Hydroxylgruppe. Strukturänderungen (Hydrierung, o- oder p-Stellung, Verkürzung der Seitenkette usw.) vermindern die schädigende Wrkg. oder heben sie auf. (Science [New York] 102. 279—80. 14/9. 1945. New York, Grad. Med. School and Hosp., Skin and Cancer Unit u. Columbia Univ., Dep. of Chem.)

OELSSNER. 4551

**I. Obiditsch-Mayer**, *Über das Verhalten des „lokalen Amyloids“ im Fluoreszenzmikroskop*. Mit Hilfe des von HAITINGER (C. 1945. I. 1153.) ausgearbeiteten Fluoreszenzmk. Untersuchungsverf. gelingt es, einen deutlichen, gleichbleibenden Unterschied im mkr. Bild zwischen lokalem u. allg. Amyloid aufzuzeigen. Dieser Unterschied macht eine chem. Verschiedenheit der beiden Eiweißkörper wahrscheinlich u. läßt verschied. Störungen des Stoffwechsels vermuten: Lokales Amyloid zeigt nach Vorbehandlung mit Thioflavin-Euchrysin eine blaue Fluoreszenz. Vf. glaubt in dem lokalen Amyloid eine Veränderung zu erblicken, die der sogenannten fibrinoiden Degeneration des Bindegewebes an die Seite gestellt werden kann u. möglicherweise im Rahmen allerg. Geschehens entstanden ist. (Mh. Chem. 76. 126—31. Aug. 1946. Wien, Univ., Pathol.-Anatom. Inst.)

WESLY. 4552

**Bodil Schmidt-Nielsen**, *Mikrobestimmung des p<sub>H</sub> im Speichel*. Mit einer Mikrochinhydronelektrode nach BILLMANN wird das p<sub>H</sub> im Speichel der Parotis u. Unterkieferspeicheldrüse bestimmt. Es wird eine Technik beschrieben, bei welcher ein Verlust von CO<sub>2</sub> beim Sammeln u. Messen des Speichels verhindert wird. (Acta physiol. scand. 11. 97—103. 27/4. 1946. Kopenhagen, School of Dentistry.)

KIMMERLE. 4555

**Bodil Schmidt-Nielsen**, *Das p<sub>H</sub> des Parotis- und mandibulären Speichels*. (Vgl. vorst. Ref.) Mit in vorst. Arbeit beschriebener Mikrometh. wird das p<sub>H</sub> des Speichels bestimmt. Nur bei völliger Ruhelage der Vers.-Person wird ein Ansteigen des p<sub>H</sub> im Speichel verhindert. Es wurde festgestellt, daß das p<sub>H</sub> monatlang konstant bleibt. Es beträgt für den Speichel aus der Parotis durchschnittlich 5,81 (5,45 bis 6,06) u. aus der Gl. submandibularis 6,39 (6,02—7,14). Geschmacksstimulierung bewirkt das Ansteigen des p<sub>H</sub> bis zu 2 Einheiten. (Acta physiol. scand. 11. 104—09. 27/4. 1946.)

KIMMERLE. 4555

**C. P. Anantakrishnan, V. R. Bhale Rao und T. M. Paul**, *Die Säurekomponenten des Colostrum-Fettes der Kuh*. (Vgl. C. 1946. II. 622.) Das *Colostrum-Fett* von 6 Kühen im Verlaufe fortschreitender Lactation wurde auf ihre Komponenten u. ihre chem. Charakterist. Daten hin analysiert. Es werden vom 1.—15. Tag der Lactation der Butter-Refraktometer-Stand, VZ., JZ., REICHERT-, POLENSKE- u. KIRSCHNER-Wert angegeben, ferner von den Methylester-Fractionen der Kp. bei 2 mm, Mol.-Gew. u. J-Wert. Die Resultate ergeben eine allmähliche Abnahme der Ölsäure u. eine Zunahme der Fettsäuren niederen Mol.-Gewichts. Das *Colostrum-Fett* differiert in der Zus. vom n. Butterfett. (Biochem. J. 40. 292—97. 1946. Bangalore, Imp. Dairy Res. Inst.)

BENISCHKE. 4555

**Rudolf Abderhalden**, *Vitamine, Hormone, Fermente*. Allg. Vorbemerkungen über Hormone. (Med. Klin. 38. 469. 15/5. 1942. Halle/Saale.)

SCHWAIBOLD. 4558

**Rudolf Abderhalden**, *Vitamine, Hormone, Fermente*. (Vgl. vorst. Ref.) Zusammenfassende Angaben über das männliche Keimdrüsenhormon (Testosteron) u. die weiblichen Keimdrüsenhormone (Östradiol u. Progesteron): Chemie, Physio-

logie, Best.-Methoden, Einheiten, Klinisches, Präparate. — Beziehungen zwischen weiblichen u. männlichen Sexualhormonen u. anderen Sterinen. (Med. Klin. 38. 661—63. 10/7. 730—33. 31/7. 756—57. 7/8. 780—81. 14./8 1942.)

SCHWAIBOLD. 4559

**Rudolf Abderhalden**, *Vitamine, Hormone, Fermente*. (Vgl. vorst. Reff.) Besprechung der angeblichen Zusammenhänge von Sexualhormonen u. Krebs, aus der sich ergibt, daß nach dem derzeitigen Stand der Kenntnisse die Ursache der Krebsentstehung nicht auf einer Umwandlung der Sexualhormone in carcero gene Verbb. beruht, u. daß die Follikelhormone keine krebserregende Wrkg. besitzen. (Med. Klin. 38. 831—82. 28/8. 1942.)

SCHWAIBOLD. 4559

**Philip E. Smith**, *Die Physiologie der Ovarien*. Das Zusammenspiel der Hormone des Ovars mit denen der Hypophyse wird in der Übersicht eingehend geschildert u. der chem. Aufbau der Ovarialhormone, ihre Wrkg. auf Zyklus u. Gravidität sowie der Ausscheidungsmechanismus im Urin dargestellt. (Bull. New York Acad. Med. [2] 16. 153—72. März 1940. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, Dep. of Anat.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4559

**L. Gallien**, *Die Entwicklung der Gonaden einer indifferentierten Rasse von Rana temporaria nach der Metamorphose unter Behandlung mit weiblichem Hormon*. Mit Testosteron behandelte Kaulquappen von Rana temporaria entwickeln sich alle zu Männchen. Diese Maskularisierung einer indifferentierten Rasse bleibt auch nach Unterbrechung der Hormonzufuhr nach der Metamorphose bestehen. Bei Unterss. mit öligen Lsgg. von Östradiolbenzoat ergab sich, daß die behandelten Tiere wie die unbehandelten Kontrollen im Stadium der Metamorphose alle weiblich waren, nach 100 Tagen näherte sich das Verhältnis der Geschlechter 1:1. Ein 2. Tier erhielt während des Larvenstadiums u. vom Ende des Stadiums der äußeren Kiemen bis knapp vor der Metamorphose weibliches Hormon. Die unmittelbar darauf getöteten Tiere waren weiblich, während nach 100 Tagen bis zu 6 Monate sich der eine Teil zu Weibchen entwickelte, während ein anderer wie bei den Kontrollen männlich wurde (Verhältnis 60 weiblich zu 40 männlich). Demnach ist, wie bei Vögeln, bei den Batrachiern die maskularisierende Wrkg. definitiv, die feminisierende vorübergehend. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales, 137. 302—03. Mai 1943.)

LANGECKER. 4559

**Elmer L. Sevringhaus**, *Behandlung der Hypofunktion der Gonaden*. Symptomatik u. Folgen verschied. Krankheitsbilder, welche durch Hypofunktion der Gonaden verursacht sind, werden dargestellt u. Behandlungsvorschläge mit östrogen wirksamen Substanzen, Progesteron u. gonadotrop wirkenden Stoffen gemacht. (Bull. New York Acad. Med. [2] 16. 53—82. Febr. 1940. Univ. of Wisconsin.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4559

**F. H. Malpress**, *Die colorimetrische Bestimmung von Diäthylstilböstrol, Hexöstrol und Dienöstrol*. Die Meth. beruht auf Colorimetrie der nach Nitrierung des Östrols mit HNO<sub>3</sub> in essigsaurer Lsg. auftretenden Gelbfärbung (vgl. R. W. STOUGHTON, C. 1938. I. 2415). Die experimentellen Bedingungen u. Einfl. einiger Substanzen (Methyltestosteron, Stearinsäure, Lactose, Cholesterin) werden diskutiert. — *Diäthylstilböstrol* (I)-Best.: Die 0,5—2 mg I enthaltende essigsaurer Lsg. wird mit Eisessig auf 6 ml aufgefüllt; 0,1 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 0,04 ml konz. HNO<sub>3</sub> werden zugegeben, die Lsg. geschüttelt u. erhitzt (Dampfbad / 1½ Min.), 10 ml W. u. 15 ml NH<sub>3</sub>-Lsg. (D. 0,88) zugesetzt, nach Abkühlen auf 50 ml aufgefüllt u. colorimetriert. — *Hexöstrol* (II)-Best.: Bis einschließlich HNO<sub>3</sub>-Zusatz wie bei I, dann, ohne vorher zu erhitzen, 25 ml 25%ig. NaOH-Lsg. zugeben, nach Abkühlen auf 50 ml auffüllen u. colorimetrieren. — *Dienöstrol*-Best.: Bis einschließlich HNO<sub>3</sub>-Zusatz wie bei I (nicht erhitzen). Lsg. 1 Std. bei Zimmertemp. stehenlassen, dann Weiterbehandeln wie bei I. — Colorimetrie aller Lsgg. bei 520 m $\mu$  (ILFORD 604); Vgl. gegen 0,1%ig. Lsg. des betreffenden Östrols in Eisessig. — Der in II-Gemischen mit > 2 mg Östrogen/50 ml Fl. ausfallende Nd. ist eine in Alkali unter Orangefärbung lösl. *Dinitro*-II-Verb., F. 229—230° (gelbe Prismen aus Bzl.). (Biochem. J. 39. 95—98. 1945. Reading, Univ., Nat. Inst. for Res. in Dairying.)

BRESSAU. 4559

**F. L. Warren und F. Goulden**, *Die colorimetrische Bestimmung von synthetischen Östrogenen in reinen Lösungen mit Hinweisen auf die relative Stabilität von Stilböstrol und Dienöstrol*. Es wurden die Bedingungen für die Best. synthet. Östrogene nach DINGEMANSE (Entw. eines roten Farbstoffes durch SbCl<sub>5</sub> u. nach MALPRESS (Messung der gelben Farbe, die durch Nitrierung u. anschließende



Neutralisation erhalten wird) untersucht. Vergleichende Unterss. über die Stabilität von *Stilböstrol* u. *Dienöstrol* in Chlf. u. anderen Lösungsm. wurden angestellt. (Biochem. J. 39. XLIV—XLV. 1945.) SCHÜTTE. 4559

**Rudolf Abderhalden**, *Vitamine, Hormone, Fermente*. Zusammenfassende Angaben über die Hormone der Hypophyse: Wachstumshormon, Laktationshormon (Prolactin), gonadotrope Hormone (Prolan A u. Prolan B) [Chemie, Physiologie, Best.-Methoden, Einheiten, Klinisches, Präparate]. (Med. Klin. 38. 850—54. 4/9. 1942.) SCHWAIBOLD. 4560

**J. B. Collip**, *Blutzuckersenkende Wirkung eines primären alkoholischen Hypophysenextraktes bei peroraler Applikation*. (Vorl. Mitt.) A.-Extrakt aus frischen Gesamthypophysen (nähere Angaben fehlen), per os gegeben, zeigt bei 5 Diabetikern u. 4 Normalen, an n. Affen u. Kaninchen uneinheitlich vorübergehende blutzuckersenkende Wrkg. einige Std. nach der Zufuhr. Ratten reagieren nicht. Bei einem pankreaslosen Affen ist der Extrakt wirkungslos, subcutan injiziert wirkt er zunächst hyper-, dann hypoglykämisch. A.-freie Fraktionen dieses Rohextraktes erhöhen nach subcutaner Injektion leicht den R. Q. bei Kaninchen u. Affen. Vf. diskutiert mögliche Zusammenhänge mit der früher festgestellten aktivierenden Wrkg. ähnlicher Extrakte (peroral) auf die Funktion des Nebennierenmarks hypophysectomierter Ratten. (Canad. med. Assoc. J. 42. 109—13. Febr. 1940. Montreal, McGill Univ.) SCHLOTTMANN. 4560

**A. Slessor**, *Die Wirkung von Young's Hypophysenvorderlappensextrakt auf den Kohlenhydratstoffwechsel des Menschen*. Vf. gibt n. Personen innerhalb eines Zeitraumes von 8—14 Tagen 100 bis 200 cm<sup>3</sup> YOUNG'S *Hypophysenvorderlappensextrakt* (I). Es wird ein Anstieg des Blutzuckerspiegels beobachtet, ohne daß die intravenöse *Glucose* (II)-Verträglichkeit oder die Empfindlichkeit für *Insulin* (III) verändert wird. Einmalige Injektion von 10 cm<sup>3</sup> I erhöht die hyperglykäm. Wrkg. von subcutan appliziertem *Adrenalin*, dagegen nicht die von intravenös injiziertem. Bei Behandlung der Hypophysenkachexie mit I wird geringere Empfindlichkeit für III u. erhöhte Toleranz für intravenöse II-Zufuhr festgestellt. (Biochem. J. 39. XXXVIII. 1945.) FAHRNLAENDER. 4560

**F. G. Young**, *Wachstum und Diabetes bei normalen mit Diabetes erzeugendem Hypophysenvorderlappensextrakt behandelten Tieren*. Vf. gibt Hunden (a), Katzen (b) u. Ratten (c), die eine zur Aufrechterhaltung des konstanten Körpergewichtes ausreichende Menge Futter (a Körpergewicht 10 kg, 110 g Protein, 7,5 g Fett, 4,9 g Kohlenhydrate = 603 kcal; b u. c: 21,1% Protein, 3,7% Fett, 0,9% Kohlenhydrate = 152 kcal/100 g) erhalten, täglich 5 ml *Hypophysenvorderlappensextrakt* (I) (für a), 3 ml I (für b) u. 0,5 ml I (für c) subcutan (Versuchsdauer bis zu 9 Wochen). Es wird gefunden, daß I zu einer Speicherung des N in den Körpergeweben u. damit zur Gewichtszunahme, bei a u. b noch zu Diabetes, führt. Trotz konstantem Futterverbrauch u. Energieverlust durch Bldg. von neuem Gewebe u. Glykosurie ist der Stoffwechsel bei den mit I behandelten Tieren (a u. b) nicht erniedrigt. Aus den Versuchsergebnissen läßt sich ferner erkennen, daß I die Kohlenhydratverbrennung im Organismus hemmt, dagegen die Fettoxydation steigert u. die Protein-speicherung fördert. Sie führt zur Neubildung von Körpergewebe u. damit zum Wachstum. Außerdem regt I die Sekretion des *Insulins* aus den Inselzellen der Bauchspeicheldrüse an. Es wird daher angenommen, daß im I der Diabetes hervor-rufende Komplex mit dem wachstumsfördernden ident. ist. (Biochem. J. 39. 515 bis 536. 1945. London, Nat. Inst. for Med. Res. and St. Thomas's Hosp., Med. School.) FAHRNLAENDER. 4560

**C. Rimington** und **I. W. Rowlands**, *Serumgonadotropin*. 2. Mitt. *Weitere Reinigung des aktiven Materials*. (1. vgl. C. 1942. I. 2024.) Es wird eine Meth. zur weiteren Reinigung (vgl. C. 1942. I. 2024) von *Gonadotropin* (I) aus Extrakten von Schwangerenserum beschrieben, wobei Vff. in einer Ausbeute von etwa 70% der Serumaktivität eine Substanz erhielten, welche eine Aktivität von 200—1000 I. E./mg aufwies.

Versuche: Das Serum wurde mit demselben Vol. W. verd., mit 0,3 n HPO<sub>3</sub> auf pH 3,6 eingestellt, das Präcipitat mit 0,1 n HPO<sub>3</sub> gewaschen u. anschließend eine Benzoesäurefällung bei pH 4,6 durchgeführt. Das nach Zusatz von Aceton (1,5 Vol. Aceton des Ausgangsserums) ausgefallene Präcipitat wurde nach Waschen mit 80% wss. Aceton in W. unter Zusatz von n NaOH bei pH 7,0 gelöst u. der Lsg. 500 ml A. auf 540 ml Lsg. zugesetzt. Nach Zugabe von 5%ig. Essigsäure in 50%ig. A. bis zu pH 4,7—4,8 wurde der gebildete Nd. abzentrifugiert, mit gepuffertem 50%ig. A. geschüttelt u. durch weiteres Ausschütteln gereinigt. Der Überstand wurde mit

A. auf 66% A. gebracht u. nach Kühlen das Präcipitat abzentrifugiert. — Die gesammelten Ndd. wurden mit absol. A., Aceton u. Ae. gewaschen u. im Vakuum getrocknet. — Weitere Reinigung (Schütteln des getrockneten Materials mit 50%ig. A. bei p<sub>H</sub> 4,6, Entfernung des in 56%ig. A. bei p<sub>H</sub> 6,5 unlösl. Materials u. A.-Fraktionierung bei p<sub>H</sub> 1,5) ergab Fraktionen mit einer Aktivität von 12500 I. E./mg. Wie in Unterss. betr. der Stabilität gezeigt werden konnte, geht bei Erhitzen auf 60° über 96 Std. 85% der Aktivität verloren. Die Inaktivierungsgeschwindigkeit ist in Luft-, O<sub>2</sub>- oder N<sub>2</sub>-Atmosphäre gleich. In wss. Lsg. tritt zwischen p<sub>H</sub> 3,5—9,5 schnell Inaktivierung ein, wobei eine Reaktivierung durch Chinol nicht möglich ist. — Das Verhältnis Hexose:Hexosamin beträgt 2:1, eine mögliche Beziehung zwischen Serum-I u. andern Glykoproteiden des Serums wird diskutiert. (Biochem. J. 38. 54—60. 1944. Hampstead, London, Nat. Inst. for Med. Res.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4560

**Fritz Bischoff**, *Der Temperaturkoeffizient der Denaturierung von Choriongonadotropin durch Harnstoff. Choriogonadotropin (I) wird durch Harnstoff bei 37,5° zu einem Prod. denaturiert, das nur noch 8% der ursprünglichen biol. Aktivität besitzt. Diese Inaktivierungsrk. wurde in 40%ig. wss. Harnstofflsg. zwischen 24,9 u. 46,1° untersucht. Die Rk.-Geschwindigkeitskonstante (k) betrug bei 46,1° 0,15 u. bei 24,9° 0,0072. Daraus errechnet sich eine Aktivierungsenergie (Q) von 27100 ± 1000 cal/Mol u. ein Wert für k bei 0° von 0,00011 (oder 1,85 · 10<sup>-6</sup> sec<sup>-1</sup>). Die Aktivierungsentropie (ΔS) ergab sich zu 14,1 cal/Grad/Mol u. der Temp.-Koeffizient für ein Intervall von 10° war 4,2. Diese Denaturierung ist vergleichbar mit der des Hämoglobins mit einer Aktivierungsenergie von ca. 23000 cal/Mol bei 36°. Es kommt bei dieser Denaturierung wahrscheinlich zu einer Dissoziation von weniger akt. Teilstücken. (J. biol. Chemistry 158. 29—32. 1945. Santa Barbara, Cottage Hosp. Res. Inst., Chem. Labor.)* KIMMERLE. 4560

**Fritz Bischoff**, *Der Temperaturkoeffizient für die Denaturierung von Chorion- und Stutenserum-Gonadotropinen in wäßriger und Harnstofflösung. Die Inaktivierung von Gonadotropin aus dem Blutserum trächtiger Stuten (Stutenserumhormon = SSH) in 40%ig. wss. Harnstofflsg. im Temperaturbereich 37—50° u. in 1%ig. NaCl-Lsg. bei 67—80° wurde untersucht. Der Grad der Inaktivierung war unabhängig von der Konz., kinet. also eine Rk. 1. Ordnung. Aktivierungswärme u. -entropie u. die Änderung der freien Energie (ΔF) bei 37° waren für eine Proteindenaturierung charakteristisch. Für die Harnstofflsg. von SSH ergab sich: Q = 44100 cal/Mol, ΔS = 61 cal pro Grad pro Mol, ΔF = 25200 cal/Mol; für die NaCl-Lsg. Q = 54700 cal, ΔS = 80 cal, ΔF = 29800 cal. — Die Inaktivierung von Choriogonadotropin in 40%ig. wss. Harnstofflsg. führt zu einem Prod. mit 8% der ursprünglich biol. Aktivität, auch diese Rk. verläuft nach der 1. Ordnung. Q = 27100 cal, ΔS = 14 cal, ΔF = 22800 cal. (Inaktiviert man das erhaltene Prod. in Harnstofflsg. weiter, so findet man für Q = 20000 cal, ΔS = -17 cal u. ΔF = 25300 cal.) Die Inaktivierung in 1%ig. NaCl-Lsg. zwischen 50 u. 65° ist ebenfalls konzentrationsunabhängig u. liefert eine Substanz mit 24% der ursprünglichen Wirksamkeit: Q = 68800 cal, ΔS = 133 cal, ΔF = 27400 cal; bei Inaktivierung zwischen 65 u. 100° erhält man eine 2. Substanz mit 10% u. eine 3. mit 5% der Originalaktivität. Die Feststellung von stark verschied. Inaktivierungsgeschwindigkeiten soll den Beweis für die Existenz von biol. akt. Denaturierungsprod. aus Choriogonadotropin bilden. (J. biol. Chemistry 165. 399—411. Okt. 1946. Santa Barbara, St. Barbara Hosp.)* STEGEMANN. 4560

**Tatsuo Yasuda und Kinya Okano**, *Über die antigonadotrope Substanz.* (Vgl. C. 1943. I. 2601 u. C. 1944. I. 229.) Der durch wiederholte (60—100malige) Injektion von Schwangerenharn bei ♂ u. ♀ Kaninchen erzeugte Antikörper inhibiert bei gemeinsamer Injektion des Serums dieser Tiere mit Schwangerenharn bei n. ♂ Kaninchen die Vergrößerung der Samenblasen u. der Prostata. Dieser Antikörper hat ebenso wie bei den Verss. mit ♀ Tieren keine inhibitor. Wrkg. für Hypophysenvorderlappensubstanz. (Transactions Soc. pathol. japon. 30. 236—38. 1940. Osaka, Kaiserl. Univ., Pathol. Inst.) H.-J. KOCH/Berlin. 4560

**Rudolf Aberhalden**, *Vitamine, Hormone, Fermente.* Zusammenfassende Angaben über das Hormon des Nebennierenmarks (Adrenalin) sowie über das Hormon der Nebennierenrinde (Desoxycorticosteron): Chemie, Physiologie, Best.-Methoden, Einheiten, Klinisches, Präparate. (Med. Klin. 38. 516—17. 29/5. 541—43. 5/6. 1942. Halle/Saale.) SCHWAIBOLD. 4561

**Georg C. Brun**, *Schmerz und rektaler Tenesmus nach Injektion von Adrenalin in das Colon.* Injektion von 1 cm<sup>3</sup> einer 0,5—1%ig. wss. Adrenalin-Lsg. in das Colon



bei 23 Patienten mit Colostomie verursachte bei 10 Pat. kolikartige Schmerzen, Gefühl von Blähungen u. schmerzhaftes Tenesmen, bei den übrigen nur geringe Tenesmen oder leichte resorptive Erscheinungen. Schmerzen am Applikationsort werden auf Arterien-dilatation stromaufwärts von der anäm. Schleimhaut zurückgeführt, Schmerzempfindungen entfernt vom Applikationsort auf Arterien-dilatationen durch reflektor. Spasmen mit Capillarocclusion. (Acta med. scand. 117. 448—61. 16/8. 1944. Kopenhagen, Kommunehosp., u. Univ., Dep. of Pharmacol.)

ALBERTY. 4561

**Kurt A. Oster und Harry Sobotka**, *Antipressorische Wirkung orthochinoider Adrenalinderivate beim experimentellen Überdruck der Ratte. Adrenochromderiv., wie 2-Jodadrenochrom (I), 2-Bromadrenochrom, 1-Methyl-2-jod-3.5.6-triketotetrahydrindol*, erniedrigten bei parenteraler Injektion den Blutdruck von Ratten mit exp. Überdruck, ohne den Blutdruck n. Tiere zu beeinflussen. Tox. Nebenerscheinungen oder Fieber wurden nicht beobachtet. Die Halogenadrenochrome zeigen bei der Ratte die Eigg., die eine blutdrucksenkende Verb. aufweisen muß. Intravenöse I-Injektionen ergaben, daß I keine akute blutdrucksenkende Wrkg. hat, die auf einer Gefäßwunderweiterung oder Hemmung der Cholinesterase beruht. Die blutdrucksenkende Wrkg. von I wird hiernach anscheinend nicht durch das autonome Nervensystem vermittelt oder durch direkte Wrkg. auf die glatte Muskulatur der Gefäßwände ausgelöst. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 78. 100—07. Mai 1943. New York, Mount Sinai Hosp., Dep. of Chem., Labors.)

K. MAIER. 4561

**Roland H. Noel**, *Die biologische Bestimmung von Epinephrin*. Beschreibung einer Meth. zur Best. von *Epinephrin* (I) durch Messung der durch I beim Hund hervorgerufenen Blutdrucksteigerungen. Die statist. Auswertung u. Kontrolle der Messungen wird eingehend diskutiert. Der durchschnittliche Fehler von 11 Bestimmungen mit Lsgg. bekannten Geh. war 1,43%. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 84. 278—83. Juli 1945. Tuckahoe, N. Y., Burroughs Wellcome & Co. Inc., Central Laborr.)

K. MAIER. 4561

**Lilia F. Knudsen, R. Blackwell Smith jr., Bert J. Vos jr. und William T. McClosky**, *Die biologische Bestimmung von Epinephrin*. Beschreibung der biol. Best. von *Epinephrin* durch Blutdruckmessung am Hunde unter Verwendung eines Nomogramms u. eines Aktivitätsdiagramms zur raschen Ausführung der erforderlichen Berechnungen. Der mittlere Fehler von 9 Bestimmungen an Lsgg. bekannten Geh. war 5,0%. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 339—43. April 1946. Washington, Federal Security Agency, Food and Drug Administration, Food Div. and Div. of Pharmacol.)

K. MAIER. 4561

**M. M. Hoffman, V. E. Kazmin und J. S. L. Browne**, *Die Ausscheidung von Pregnandiol nach Applikation von Desoxycorticosteronacetat bei Kaninchen*. 8 erwachsene Kaninchen (5 ♂, 3 ♀) erhielten subcutan während eines Zeitraums von 1—10 Tagen Gesamtdosen von 225—930 mg *Desoxycorticosteronacetat* (I; in Öl gelöst) injiziert. Der während der Applikationsperiode u. der drei folgenden Tage gesammelte Urin wurde mit Butanol extrahiert u. die vereinigten Butanolextrakte nach der Meth. von VENNING (C. 1939. II. 3320) untersucht. In jedem Falle wurde ein Nd., der vom Na-Salz des *Pregnandiolglucuronids* nicht zu unterscheiden war, erhalten. 2 dieser Ndd. wurden durch saure Hydrolyse u. chromatograph. Analyse in reines *Pregnan-3 $\alpha$ ,20 $\alpha$ -diol* (II) übergeführt. Von den injizierten I-Mengen wurden 5,6—14,6% als II ausgeschieden. Diese Umwandlungsquote entspricht der Größenordnung nach der für die Umwandlung von *Progesteron* in II. (J. biol. Chemistry 147. 259—60. Jan. 1943. Montreal, Can., MacGill Univ. Clin., Roy. Victoria Hosp.)

VINCKE. 4561

**Bengt Nylén**, *Wirkung von Desoxycorticosteronacetat auf eine bei weißen Mäusen experimentell erzeugte Urämie*. Mäuse, die 10 Tage mit subcutanen Injektionen (täglich 1 mg) von *Desoxycorticosteronacetat* (DOCA) vorbehandelt waren, überlebten eine bilaterale Nephrektomie länger als unbehandelte Tiere. (Acta pathol. microbiol. scand. 23. 275—76. 1946. Uppsala, Univ., Inst. Histolog.)

KIMMERLE. 4561

**Christian Dosne**, *Die Wirkung von Dosierung und Behandlungsdauer auf den antiurämischen Effekt von Desoxycorticosteron*. Die Überlebenszeit von Mäusen u. Ratten wird durch subcutane Applikation von *Desoxycorticosteronacetat* (I) nach totaler Nephrektomie signifikant verlängert. Am günstigsten erwies sich eine Vorbehandlungszeit vor der Operation von 3 Tagen mit einer I-Dosis von 2,0 mg/

Tag bei 18 g schweren Mäusen u. 5,0 mg/Tag bei 95 g schweren Ratten. (Amer. J. Physiol. 134. 71—73. Aug. 1941. Montreal, Can., McGill Univ., Dep. of Anat.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4561

**Nathan B. Talbot, A. H. Saltzman, R. L. Wixom und John K. Wolfe, Die colorimetrische Bestimmung von corticosteroidähnlichen Substanzen in Urin.** Beschreibung einer Meth. in Anlehnung an das Verf. von VENNING u. Mitarbeiter (Endocrinology 35. [1944.] 49) zur Extraktion, Reinigung u. colorimetr. Best. von Substanzen in Urin, die *11-Oxycorticosteroiden* (I) ähnlich sind. Nur I mit einer 17-OH-Gruppe werden hierbei annähernd quantitativ gefunden. Vorläufige Beobachtungen an n. u. anomalen Personen lassen vermuten, daß die best. Substanzen ein Maß für die Sekretion der den Eiweiß- u. Kohlenhydratstoffwechsel beeinflussenden Nebennierenrindenhormone darstellen. Die 24 Std.-Ausscheidung an *Corticosteroiden* betrug n. 0,10—0,38 mg, bei CUSHINGS Syndrom 0,90—12,0, schweren Verbrennungen 0,34—1,70, Hypothyreoidismus 0,06—0,13, ADDISONscher Krankheit 0,02—0,26. 24 Std.-Urin 4mal mit 15 Vol. % CHCl<sub>3</sub> ausschütteln, Extrakte evtl. zentrifugieren u. bei höchstens 50° im Vakuum eindampfen, Rückstand in 100 cm<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub> aufnehmen, Lsg. 3mal mit je 10 cm<sup>3</sup> gekühlter 0,1 n wss. NaOH u. 3mal mit je 10 cm<sup>3</sup> W. waschen, jedesmal Waschfl. mit 10 cm<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub> extrahieren, vereinigte CHCl<sub>3</sub>-Lsgg. bei höchstens 50° eindampfen, Rückstand in 30 cm<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> aufnehmen, 10mal mit je 30 cm<sup>3</sup> W. ausschütteln, die vereinigten wss. Auszüge 4mal mit je 45 cm<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub> extrahieren u. bei höchstens 50° eindampfen (*Rohfraktion*, II); zur Trennung in Keton- u. Nichtketonanteil zu II 200 mg GIRARDS Reagens T u. 0,5 cm<sup>3</sup> Eisessig geben, 2 Min. im sd. Wasserbad erhitzen, kühlen, mit 40 cm<sup>3</sup> eiskaltem dest. W. u. 3 cm<sup>3</sup> 10 %ig. NaOH-Lsg. mischen, 3mal mit je 20 cm<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub> extrahieren, CHCl<sub>3</sub>-Auszug mit *Nichtketonanteil* nach Waschen mit 60 cm<sup>3</sup> W. verwerfen, Waschwasser + 1 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit der wss. Fraktion vereinigen, 20 cm<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub> zusetzen, nach 2std. Stehen mit diesem CHCl<sub>3</sub> u. 3mal je 20 cm<sup>3</sup> frischem CHCl<sub>3</sub> ausschütteln, vereinigte CHCl<sub>3</sub>-Auszüge (*Ketonfraktion*) mit 10 cm<sup>3</sup> 0,1 n NaOH u. 3mal je 10 cm<sup>3</sup> W. waschen, jede Waschfl. mit gleicher Menge CHCl<sub>3</sub> zurückextrahieren, die vereinigten gewaschenen CHCl<sub>3</sub>-Extrakte bei höchstens 50° eindampfen, CHCl<sub>3</sub>-Spuren durch mehrmaliges Abdampfen mit 3mal 5 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH entfernen, Rückstand in gemessener CH<sub>3</sub>OH-Menge (ca. 2 cm<sup>3</sup>) lösen, 0,5 cm<sup>3</sup> der Lsg., 0,5 cm<sup>3</sup> W. u. 1 cm<sup>3</sup> Kupferreagens nach NELSON (vgl. C. 1945. II. 1076) mischen, 20 Min. im sd. Wasserbad erhitzen, kühlen, 1 cm<sup>3</sup> *Arsenomolybdat*-reagens (nach NELSON) zugeben, mit W. auf 7 cm<sup>3</sup> auffüllen, Färbung photoelektr. messen (Filter 660 m $\mu$ ); Blindwert u. Eichkurve werden analog ermittelt. (J. biol. Chemistry 160. 535—46. Okt. 1945. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Pediatrics, u. Massachusetts General Hosp., Children's Med. Serv.)

K. MAIER. 4561

**Rudolf Abderhalden, Vitamine, Hormone, Fermente.** Zusammenfassende Angaben über das Hormon der Schilddrüse (Thyroxin): Chemie, Physiologie, Best.-Methoden, Einheiten, Klinisches, Präparate. (Med. Klin. 38. 492—94. 22/5. 1942. Halle/Saale.)

SCHWAIBOLD. 4562

**Marie Krogh und Anna-Louise Lindberg, Die Wirkung von aktiven Schilddrüsen-substanzen auf den Stoffwechsel und andere Funktionen von Meerschweinchen.** Verschied. trockene Schilddrüsen-substanzen (I) von Säugetieren u. Menschen hatten nach täglicher Fütterung an Meerschweinchen mit gleichem Jodgeh. die gleichen Stoffwechselwirkungen. Diese Wrkgg. auf den Stoffwechsel waren bei einem Präp. aus einer Kopfschilddrüse weniger stark. Elityran, ein teilweise gereinigtes Prod., zeigt den gleichen Effekt. Dagegen war Tyrosin (II) (subcutan oder oral) weniger wirksam. Die Stoffwechselwrkg. von 2,4-Dinitrophenol (oral) erreicht ein Maximum nach ca. 1 Std. u. fällt dann schnell ab. Die Wrkg. von I entwickelt sich in 2 Tagen u. bleibt bei chron. Verabreichung konstant erhalten. Jod oder Dijodtyrosin setzen den Stoffwechsel u. die histolog. Schilddrüsenveränderungen herab, der durch Erzeugung eines „künstlichen“ Basedow durch das thyreotrope Hypophysenvorderlappenhormon entstanden war. Diese beiden Substanzen haben aber keinen Einfl. auf den Hyperthyreoidismus nach chron. Fütterung von I. Die quantitative Beziehung zwischen Dosis u. Stoffwechselwrkg. von I wurde bei 44 Meerschweinchen untersucht. Von diesen zeigten nur 35 eine reguläre Beziehung, nämlich eine annähernd lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der Dosis u. dem absol. Ansteigen des Stoffwechsels. Der durchschnittliche Ruhestoffwechsel der Meerschweinchen betrug  $100,1 \pm 3,4$  ml O<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>/Min. Der Anstieg war für 0,15 mg Jod/m<sup>2</sup>/Tag 17 ml O<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>/Min., für 0,25 J, 29,0 mlO<sub>2</sub>, 0,5 J, 35,7 mlO<sub>2</sub> u. 10,0 J,



50,4 mlO<sub>2</sub>. (Acta physiol. scand. 10. 218—30. 30/11. 1945. Kopenhagen, Univ., Labor. of Zoophysiol.)  
KIMMERLE. 4562

**K. Fink**, *Wirkung der Schilddrüse auf die Jejunalsekretion beim Hund*. Zur Erweiterung der Kenntnis des klin. Bildes von Schilddrüsenkrankungen wurde Hunden Thyroxin (I) subcutan injiziert in Mengen, die den Grundumsatz auf die Höhe der Hyperthyreoidie brachten; die jejunale Sekretion wurde dadurch typ. gesteigert. Diese Wrkg. hält, wenn auch schwächer, mehrere Wochen nach Absetzen der I-Gaben bzw. nach Normalisierung des Grundumsatzes an. Thyreoid-ektomie unter Schonung der Parathyreoidea bewirkt keine subnormale Sekretions-senkung. Im allg. ändert sich die Gesamterzeugung an Mucoprotein u. den gesamten Enzymen außer der Phosphatase gleichlaufend mit dem Vol. der Sekretion. (Amer. J. Physiol. 141. 598—605. 1/6. 1944. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Vital Econo-mics.)  
SCHULENBURG. 4562

**Josef Warkany und Rose Cohen Nelson**, *Änderungen in der Hypophyse bei experimentellem Kropf von Ratten*. 2. Mitt. Bei männlichen Ratten, die mit kropf-fördernder Ernährung behandelt wurden, traten eine größere Zahl von großen Vacuolen mit hyalonählichem Material in der Hypophyse auf. Mitot. Figuren fanden sich in solchen gelegentlich. Diese Änderungen scheinen von der Schilddrüse abhängig zu sein, bedingen aber keine Schädigung des Wachstums. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 42. 487—90. Nov. 1939. Cincinnati, Univ., Dep. of Ped., Children's Hosp.)  
BAERTICH. 4562

**E. C. Owen**, *Die Wirkung von Thyroxininjektionen auf den Stickstoff- und Calciumstoffwechsel der lactierenden Kuh*. Wegen der positiven Wrkg. von Thyroxin bei täglicher Injektion während 1 Monat (4 Tiere) auf diesen Stoffwechsel unter-sucht. Bei den behandelten Tieren wurde die Milch- u. Fettproduktion deutlich erhöht, aber es trat ein negatives N-Gleichgewicht ein. (Biochem. J. 39. XXXV. 1945.)  
SCHWAIBOLD. 4562

**Rudolf Abderhalden**, *Vitamine, Hormone, Fermente*. Zusammenfassende An-gaben über das Hormon der Epithelkörperchen (Parathormon): Chemie, Physiologie, Best.-Methoden, Einheit, Klinisches, Präparate. (Med. Klin. 38. 614—15. 26/6. 1942. Halle/Saale.)  
SCHWAIBOLD. 4563

**C. M. Burns und N. Henderson**, *Die Mineralbestandteile des Knochens*. 3. Mitt. *Die Wirkung länger dauernder Parathormoninjektionen auf die Zusammensetzung der Knochen junger Hunde mit wechselnden Calciumaufnahmen*. (2. vgl. C. 1936. II. 1566.) Die Verss. wurden mit 3 Gruppen von Tieren mit einer bzgl. Geh. an Ca u. a. gut, mittel u. mäßig versorgten Nahrung während 90—120 Tagen bei Erhaltung guten Allgemeinzustands u. Vermeidung von Hormonüberdosierung durchgeführt, um festzustellen, ob hierbei auftretende Knochenveränderungen in parallelen Änderungen der Zus. der Knochen sich auswirken. Es wurde gefunden, daß die Ca-Ablagerung in den Knochen u. der Ca-Spiegel des Serums direkt mit der Höhe der Ca-Zufuhr schwankt. Durch die Hormonbehandlung wurden nur geringe Ver-änderungen in der Entw. der Knochen verursacht. Die Verkalkung (sowie P-Geh. u. andere Bestandteile) wurde nicht merklich beeinflusst. Durch die Hormonbehand-lung wurde das Serum-Ca bei gut u. mittel mit Ca versorgter Nahrung nur kurz-fristig erhöht, bei schlecht mit Ca versorgter Nahrung aber deutlich vermindert, bis zu Ca-Werten wie bei Tetanie, verbunden mit schweren Störungen. Bei dieser Nahrung war die Ca-Bilanz an sich schon negativ. Es wird geschlossen, daß durch dieses Hormon der Knochenabbau u. -aufbau gefördert wird, wobei eine Abhängig-keit von der Ca-Versorgung besteht. (Biochem. J. 40. 501—07. 1946. Durham, Univ., King's Coll., Dep. of Physiol.)  
SCHWAIBOLD. 4563

**Rudolf Abderhalden**, *Vitamine, Hormone, Fermente*. Zusammenfassende An-gaben über das Hormon der Bauchspeicheldrüse (Insulin): Chemie, Physiologie, Best.-Methoden, Einheiten, Klinisches, Präparate. (Med. Klin. 38. 566—67. 12/6. 1942.)  
SCHWAIBOLD. 4564

**E. J. King und M. Aloisi**, *Phosphorsäureester des Pankreas: Cholinglycerin-phosphat*. Aus getrocknetem Rinderpankreas isolierten Vf. noch schwach ver-unreinigtes Cholinglycerinphosphat (I), das als ölige, außerordentlich hygroskop. Substanz den Angaben von KARRER u. SALOMON [1926] entspricht. Die Hydrolyse-prodd. sind Cholin u. Glycerinphosphat (II). Diese Spaltung erfolgt schon sehr leicht in schwach saurem Milieu bei der Anreicherung. II wurde als Ba-Salz charak-terisiert, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>PBa. Bei sorgsamem Anschluß jeglicher Hydrolyse während der

Schritte der Reinigung wurde eine klebrige, hygroskop. M. gefaßt, deren Analysenwerte auf Dicholglycerinphosphat hinweisen. (Biochem. J. 39. 470—72. 1945. London, Brit. Postgraduate Med. School; Rom, Ist. di Pathol.) H. SCHUBERT. 4564

**Auguste Loubatières**, *Physiologische und pharmakologische Untersuchungen über gewisse hypoglykämisch wirkende Sulfonamide*. Isopropylsulfanilamidothiadiazol erzeugt nach Verabreichung von 0,1—0,4 g/kg beim Hund u. Kaninchen eine ausgesprochene Hypoglykämie durch Reizung der Insulinausschüttung. Diese Wrkg. wurde auch beobachtet, wenn die nervösen Zentren der Insulinausscheidung ausgeschaltet waren, u. war bes. stark, wenn die Substanz in die Pankreasarterie oder in die Bauchspeicheldrüse selbst injiziert worden war. Die Substanz hatte insulinähnliche Wrkg. nur bei Anwesenheit des Pankreas. Der hypoglykäm. Effekt war strukturspezif., aber er wurde quantitativ verändert durch die Seitenkette am Thiadiazolring. Die Aktivität nahm in folgender Reihenfolge ab: *tert.-Butyl*, *Isobutyl*, *n-Butyl*, *n-Amyl*, *Isoamyl*, *n-Propyl* u. *Isopropyl*. Die *Äthyl-* u. *Methyl-*deriv. waren unwirksam. Diese verschied. Wrkg. könnte durch die verschied. hypoglykäm. Aktivität der entspr. Alkohole erklärt werden. (Arch. int. Physiol. 54. 174—77. Sept. 1946. Montpellier, Univ., Labor. Physiol.) KIMMERLE. 4564

**A. A. Harper und H. S. Raper**, *Pankreozym, ein Aktivator der Sekretion von Pankreasenzymen, aus Dünndarmextrakten*. Aus dem Dünndarm von Schwein, Hund u. Katze wurde eine Substanz, *Pankreozym (I)*, extrahiert, die bei intravenöser Injektion (Katze) eine erhöhte Enzymsekretion des Pankreas auslöst, ohne das Vol. der sezernierten Fl. zu beeinflussen. I-Isolierung u. -trennung von begleitendem *Sekretin (II)* erfolgte durch Fällen eines A.-Extrakts von zerkleinertem Schweinedünndarm mit wss. 0,1 mol. CaCl<sub>2</sub> zwecks Entfernung von Lipidmaterial, Fällung von II aus dem eingeeigneten Filtrat durch Tauroglykocholatlg. u. anschließend 1%ig. Essigsäure, Sättigung des Überstands mit NaCl, Reinigung des Nd. durch Umlösen aus W. u. Eindunsten, Extraktion mit absol. A., Lösen des Eindampfdruckstands mit nHCl-Aceton, Acetonfällung. I ist thermostabil u. säurebeständig, jedoch alkalieempfindlich, beständig gegen Pepsin, wird jedoch von Pankreassaft angegriffen. I dialysiert langsam durch Cellophan. Die Pankreasrk. auf I wird durch Vagus- u. Splanchnicusdurchtrennung oder Atropin nicht beeinflusst. Die I-Verteilung im Dünndarm ist der von II ähnlich. Magenschleimhautextrakte enthalten kein I. Möglicherweise wird die Sekretion der Pankreasenzyme nervös u. hormonal durch I gesteuert. I-Präpp. verdanken ihre Wrkg. nicht vasodilator. Substanzen u. haben keine Hypoglykämiewirkung. (J. Physiology 102. 115—25. 30/6. 1943. Manchester, Univ., Dep. of Physiol.) K. MAIER. 4564

**F. W. Eichbaum**, *Mechanismen der Insulinresistenz und -überempfindlichkeit*. Übersicht mit 95 Literaturzitaten. (Folia clin. biol. [São Paulo] 14. 9—24. 1942. São Paulo, Esc. de Med., Dep. of Microbiol.) R. K. MÜLLER. 4564

**Nathan O. Kaplan und David M. Greenberg**, *Die Einwirkung des Insulins auf den Phosphorkreislauf*. Malonsaure Salze (I) hemmen ein Anwachsen des Geh. an Adenosintriphosphat (II) in der Leber nach Insulin (III)-Injektion, wobei auch ein Anstieg des anorg. P beobachtet wurde. Bei hoher Fettdiät steigt nach III-Injektion der Geh. an II in der Leber; I verursacht Hemmung. Bei fettfreier Diät sind die mit III behandelten Tiere in der Lage, II zu bilden, sofern gleichzeitig Glucose verabreicht wird. Bei gleichzeitiger Gabe von Lactaten wird durch III die Glykogenbdg. in der Leber gefördert; es tritt ein leichtes Ansteigen an I auf. Bei Anwendung von Lactaten u. III zusammen zeigen sich in der säurelös. Fraktion des P merkliche Änderungen. (J. biol. Chemistry 156. 553—58. Dez. 1944. Berkeley, Calif., Univ., Med. School, Div. of Biochem.) BAERTICH. 4564

**Daniel Klein**, *Die Wirkung der Verabreichung von Glucose und Insulin auf den Brenztrauben- und Milchsäuregehalt des Blutes bei Diabetes mellitus*. Die Verss. des Vf. zeigen, daß Insulin (I) in Ggw. verabreichter Glucose (II) die Bldg. sowohl von Brenztrauben- als auch von Milchsäure erhöht. Dieser Effekt tritt zur gleichen Zeit, wo I die Verwertung der verabreichten II erhöht, ein u. der Verhältniswert Lactat/Pyruvat (III) während dieser Zeit ist in den Organen anders als in Muskeln. Es ist wohl möglich, daß die Steigerung in der Verwertungsmöglichkeit der II für den Anstieg des Verhältnisses III verantwortlich ist, da ja die Brenztraubensäure ein n. Zwischenprod. im Stoffwechsel des Menschen darstellt. Die unbedeutenden Änderungen, die sich nach Injektion von I allein ergeben, schließen die Möglichkeit aus, daß I *per se* an der gesteigerten Bldg. der beiden Säuren beteiligt ist. (J. biol. Chemistry 145. 35—43. Sept. 1942. Philadelphia, General Hosp., Metabolic Lab.) BAERTICH. 4564



**Sachchidananda Banerjee**, *Über die hypoglykämische Wirkung von Alloxan*. Bei einer intravenösen Injektion von 200 mg Alloxan/kg Körpergewicht bei Kaninchen, denen partiell das Pankreas exstirpiert wurde, zeigten sich keine hypoglykäm. Krämpfe. Alle Tiere blieben am Leben u. zeigten am folgenden Tage Hyperglykämie u. Glykosurie. Vers.-Tiere, die nicht exstirpiert wurden, starben an hypoglykäm. Krämpfen nach Injektion von Alloxan. Den Grund für diese Erscheinung erblickt Vf. in einer Herauslösung des gebildeten Insulins aus dem nekrot. Inselgewebe u. nicht in einer Reizung des Inselgewebes selbst. (J. biol. Chemistry 158. 547—50. Mai 1945. Calcutta, India, School of trop. Med., Dep. of Mitra Res.)

BAERTICH. 4564

**A. Loubatières**, *Experimentelle Untersuchungen über den Alloxandiabetes (Dunn-Diabetes) beim Kaninchen und Hund*. Durch intravenöse Alloxan-Injektionen von 150 mg/kg beim Kaninchen u. 50 mg/kg beim Hund bildet sich schnell ein Vergiftungsbild aus. Die Tiere befinden sich zuerst in einer tox. Phase mit initialer Hyperglykämie, die von einer Hypoglykämie u. Krämpfen abgelöst wird. Durch Fütterung oder Glucosegaben kann dieses Stadium verhindert werden. Dann bildete sich ein vorübergehendes Stadium von unstabilem Diabetes aus oder es trat Heilung ein. Die Fälle des unstabilen Diabetes zeigen entweder dann einen permanenten Diabetes, Heilung oder einen intermittierend auftretenden Diabetes. Die Kohlenhydrattoleranz ist erhöht u. wird durch subcutane Injektion von 100 bis 200 mg/kg *Phlorrhizin* noch stärker erhöht. Die Glycerurie verschwindet durch Fasten oder durch Fettfütterung. Insulin war nicht erforderlich. Eine Acidosis trat in keinem Falle auf. (Arch. int. Physiol. 54. 170—73. Sept. 1946. Montpellier, Univ., Labor. Physiol.)

KIMMERLE. 4564

**Harry Willstaedt, Marthe Borggård und Herbert Lieck**, *Über den Cholingehalt von Nahrungsmitteln*. Für verschied. Nahrungsmittel sind die *Cholin* (I)-Geh. in Tabellen angegeben. Die Bestimmungen wurden nach Extraktion der gepulverten Materialien mit Methanol durch Fällen mit REINECKE-Salz u. Colorimetrieren ausgeführt, nachdem die Extrakte mit Ba(OH)<sub>2</sub> hydrolysiert wurden. Die Kochverluste betragen bei Hülsenfrüchten 8—17%, bei Dorschfleisch 33%. Bei einem nach skandinav. Muster aufgestellten Speiseplan liegt die tgl. I-Zufuhr bei 502—1047, im Durchschnitt bei 645 mg. (Z. Vitaminforsch. 18. 25—34. 1946. Stockholm, Univ., Wenner Gren Inst. f. exp. Biol.)

LOCH. 4569

**Clara Torda und Harold C. Wolff**, *Acetylcholinsynthese*. Die bisher in der Literatur angeführten *in vivo*- u. *in vitro*-Vers. über die Aufklärung der Acetylcholin (I)-Synth. im lebenden Organismus u. ihre Beeinflussung lassen erkennen, daß sowohl die n. intra- wie auch die extracellulären Bestandteile wie Serum u. Rückenmarkfl. usw. die Synth. von I zu beeinflussen vermögen. Es scheint ein Gleichgew. zwischen den die Synth. begünstigenden (Phosphate, Stoffwechselprodd., Hormone u. Vitamine usw.) u. hemmenden Bestandteilen (ungesätt. Fettsäuren, Aromaten usw.) zu bestehen, das während der physiolog. Aktivität gestört wird u. sich wieder einstellen muß. Die bei der Muskelarbeit auftretenden Stoffwechselprodd. hemmen die Synth. von I u. sind daher eine der Ursachen der Ermüdungserscheinungen. — 33 Zitate. (Science [New York] 103. 645—46. 24/5. 1946. New York, N. Y., Cornell Univ., Med. Coll., Hosp. and Dep. of Med. [Neurol.] and Psychiatry.)

LEHWALD. 4569

**Erich Baer**, *Ein möglicher Mechanismus biologischer Acetylierungen*. 1. Mitt. *Die Bildung von Acetylcholin*. Acetylcholin bildet sich aus Brenztraubensäure u. Cholin bei Umsetzung mit Bleitetraacetat. In gleicher Weise erhält man Benzoylcholin bei Verwendung von Phenylglyoxylsäure. Der Mechanismus dieser Rk., die über eine Addition des Cholins an die nicht mobilisierte C = O-Gruppe der Ketsäure läuft, erlaubt eine Modifikation des von STEDMAN u. STEDMAN (C. 1936. II. 804 u. C. 1936. I. 2759) vorgeschlagenen Verlaufes dieser oxydativen Acetylierung *in vivo*.

Versuche: Cholin-HCl wird mit Silberacetat in das Acetat übergeführt. Zu der gekühlten Lsg. wird eine äquimolare Menge der Ketsäure hinzugefügt sowie Bleitetraacetat in kleinen Portionen. Temp. unterhalb 20°. Isolierung des Acetylcholins als Chlorogoldsalz (76%), Chlorogoldsalz des Benzoylcholins: 96%. (J. biol. Chemistry 146. 391—97. Dez. 1942. Toronto, Kanada, Univ., Banting Inst., Dep. of Chem.)

HEYNS. 4569

**B. N. Ghosh, S. S. De und N. K. Sarkar**, *Wirkung des Kobra- (Naja-naja)-Giftes und seiner Bestandteile auf die Synthese von Acetylcholin durch Gehirnzellen von Ratten und Tauben*. Im WARBURG-App. wurde in einer Phosphat-LOCKE-Lsg.

die Wrkg. des Kobragiftes (I) u. einiger daraus isolierter akt. Prinzipien auf die Synth. von Acetylcholin (II) durch Gehirnzellen von Ratten u. Tauben untersucht. I hemmt danach die Synth. von II durch die in I enthaltenen, die Atmung u. Glykolyse hemmenden Faktoren. Das Neurotoxin hat nur geringen Einfl. auf die Synth. von II. Es ist noch nicht entschieden, ob die Atmungs- u. Glykolysehemmung durch ein oder mehrere akt. Prinzipien bedingt ist. (J. Indian chem. Soc. 21. 93—96. März 1944. Calcutta, Univ., Coll. of Science, Dep. of Applied Chem.)

ZELLER. 4569

**Fritz Buchthal und Georg Kahlon**, *Wirkung von Acetylcholin und Adenosintriphosphat an den denervierten Muskeln*. (Vgl. C. 1945. II. 144.) Ein direkter Vgl. von denervierten mit n. Muskeln (M. tibial. ant.) bei der Katze zeigt, daß die Kontraktionen durch Na-Adenosintriphosphat (ATP) bei denervierten Muskeln länger anhalten als bei normalen. Die Applikation von Acetylcholin (I) an denervierten Muskeln löscht die Empfindlichkeit gegen ATP aus, während die n. unbeflußt bleiben. Denervierte Muskeln sind ca. 40—50mal empfindlicher gegen I als normale. (Acta physiol. scand. 11. 284—88. 27/4. 1946. Lund, Univ., Dep. of Physiol.)

KIMMERLE. 4569

**N.-O. Abdon und Karin Ljungdahl-Östberg**, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Acetylcholinvorläufer und freiem Acetylcholin in Geweben*. Da mit der früher angegebenen Best.-Meth. nur angenäherte, etwas zu niedrige Werte erhalten werden, wurde eine Meth. ausgearbeitet, mit der genaue Ergebnisse erhalten werden. Die zu untersuchenden Gewebe werden möglichst sofort nach Tötung des Tieres in fl. Luft oder in Ae. u. festem CO<sub>2</sub> gefroren. Zur Unters. werden sie zerkleinert, in die doppelte Gewichtsmenge A. von —20° gelegt, mit Quarzsand gemahlen, in Glasfilteriegeln filtriert u. zentrifugiert. Nach Ansäuern mit 0,5 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COOH (I) je 100 cm<sup>3</sup> wird im Vakuum bei 30° auf 1—2 cm<sup>3</sup> eingeeengt, der Rückstand mit viel Ae. ausgewaschen, der Extrakt nach Entfernung des Ae. mit der 10fachen Menge A. verd., zentrifugiert u. nach Zusatz von 4 cm<sup>3</sup> W. u. 1 Tropfen I bei 30° auf 1 cm<sup>3</sup> eingeeengt. Durch Fällung mit etwa 80 cm<sup>3</sup> Aceton u. 2maliger Wiederholung wird der Vorläufer erhalten. Durch Spalten mit NaOH wird in angegebener Weise freies Cholin gebildet, daß durch Acetylierung in Acetylcholin (II) übergeführt u. biol. bestimmt wird. Der Acetonextrakt wird mit 5—10 cm<sup>3</sup> W. u. 1 Tropfen I versetzt, nach Entfernung des Acetons neutralisiert u. der Geh. an freiem II durch biol. Titration bestimmt. In dieser Lsg. kann auch Cholin bestimmt werden. (Acta physiol. scand. 8. 103—21. 8/12. 1944. Lund, Univ., Pharmacol. Dep.)

SCHWAIBOLD. 4569

**Guido Gerhard**, *Die Beeinflussung der Magensekretion und der Gastritis durch Milzextrakte*. Vf. berichtet über die Ergebnisse der mit dem Milzstoff Prospen durchgeführten Therapie bei 84 Kranken mit pathol. veränderten Säurewerten. Bei 59 davon wurde eine deutliche Veränderung im Sinne einer Rückkehr zur Norm beobachtet. Damit wurden die von anderen Autoren angegebene Wirksamkeit bestätigt. Die Wirkungsweise wird im Gegensatz zur Reizkörpertherapie als spezif. angesehen. Die Vielseitigkeit der Wrkg. dieses Präp. spricht im Hinblick auf den vielfältigen Wirkungsbereich anderer Hormone nicht gegen die Hormonnatur seines Wirkstoffes. (Dtsch. Z. Verdauungs- u. Stoffwechselkrankh. 8. 130—34. Sept. 1944. Salzburg.)

SCHWAIBOLD. 4569

**U. S. v. Euler**, *Das Vorkommen einer Substanz mit Sympathin E-Eigenschaften in Milzextrakten*. Extrakte aus frischer Rindermilz (I) haben eine blutdruck-erhöhende Wrkg., entspr. 10  $\gamma$ /g Gewebe. Die gereinigte Substanz beschleunigt die Herzaktion u. erhöht den Blutdruck bei narkotisierten Katzen. Die Blutdruckwrkg. wird durch Cocain gesteigert. Da Ergotamin im Gegensatz zu Adrenalin (II) bei I nur teilweise antagonist. wirkt, glaubt man, daß die Wrkg. von I der des Noradrenalins oder 3,4-Dioxynoradrenalins (III) ähnelt. Dies wird auch durch die ähnliche Wrkg. von I u. III am Kaninchenuterus, an der Pupille u. am isolierten Herzen gezeigt. I u. III geben im Gegensatz zu II keine Fluorescenz. Vf. glaubt demnach, daß I eine enge Beziehung zu Sympathin E bzw. III hat. (Acta physiol. scand. 11. 168—86. 27/4. 1946. Stockholm, Univ., Dep. of Physiol.)

KIMMERLE. 4569

**W. T. J. Morgan**, *Blutgruppensubstanzen*. Übersicht über die chem. Eigg. der Blutgruppensubstanzen, bes. über die Rk.-Weise ihrer N-Acetylglucosamin-Gruppen. (Biochem. J. 40. XV—XVI. 1946.)

MATTHIES. 4572

**H. G. Bray, H. Henry und M. Stacey**, *Beobachtungen über komplexe Kohlenhydrate mit Blutgruppenspezifität*. Blutgruppe-A-Faktoren, isoliert z. B. aus Magen-



mucin, Pepsin, Pankreatin, Speichelmucin usw., sind aus Kohlenhydraten (I) u. Aminosäuren (II) aufgebaut. Bei Auftrennung in die Komponenten I u. II geht die Aktivität verloren. Polysaccharide, isoliert aus Erythrocyten der Gruppe A, die keine II-Reste enthielten, waren wenig aktiv. Der I-Rest eines Gruppe-A-Faktors (R.) aus Pepsin wurde methyliert, er enthielt L-Fucosederiv. als Endgruppen, N-Acetylglucosamin, Mannose u. Galaktose. Das Mol.-Gew. von R. ist relativ niedrig, R. ist wahrscheinlich aus verzweigten Ketten aufgebaut. (Biochem. J. 38. XXII. 1944.)  
BRATFISCH. 4572

W. N. M. Ramsay, *Die Aufnahme von Sauerstoff durch das Blut in vitro*. Wird Pferde- oder Schaffblut in vitro mit Luft äquilibriert, so stellt sich ein Endgleichgewicht nach ca. 60 Min. ein. Die O<sub>2</sub>-Kapazität dieses Blutes liegt jedoch unter der theoret. errechneten. Weitgehende Annäherung an den theoret. Wert wird erreicht, wenn nach 60 Min. Belüftung das Blut evakuiert u. erneut 5 Min. belüftet wird. Die möglichen Ursachen dieses Phänomens werden diskutiert. (Biochem. J. 40. 286 bis 292. 1946. Edinburgh, Roy. Veterin. Coll., Dep. Physiol.)  
SCHELER. 4572

E. J. King, Margaret Gilchrist und J. C. White, *Ein Fall von Methämoglobinämie*. Es werden bei einem Patienten mit Methämoglobinämie die Leukocyten- u. Erythrocytenzahlen, Reticulocytenwerte, das O<sub>2</sub>-Bindungsvermögen u. das Hämoglobineisen in einem Zeitraum von etwa 4 Monaten verfolgt. Dabei zeigen sich Methämoglobinkonz. von > 30% des Gesamthämoglobins. Das Krankheitsbild wird durch tägliche Verabreichung von 300 bzw. 600 mg Ascorbinsäure günstig beeinflusst. (Biochem. J. 38. VIII. 1944.)  
SCHELER. 4572

Q. H. Gibson und D. C. Harrison, *Bluthämoglobin. Beziehungen zwischen Sauerstoffkapazität und Eisengehalt des Blutes von Mann und Frau*. Entgegen den Befunden von MACFARLANE u. O'BRIEN (Brit. med. J. 1. [1944.] 248) wurde im Verhältnis O<sub>2</sub>-Kapazität/Fe-Geh. kein Unterschied zwischen dem Blut von Männern u. Frauen gefunden. Die O<sub>2</sub>-Kapazität betrug 393 ml O<sub>2</sub>/g Fe, der stöchiometr. Wert beträgt 401 ml O<sub>2</sub>/g Fe. Als Hämoglobin-Standard wird 15,7 g Hämoglobin/100 ml Blut (mit O<sub>2</sub>-Kapazität best.) bzw. 16,1 g/100 ml Blut (aus Fe-Geh. best.) angegeben. (Biochem. J. 40. 247—49. 1946. Belfast, Univ., Dep. Biochem.)  
SCHELER. 4572

Richard L. Riley, Dorothy D. Proemmel und Ruth E. Franke, *Eine direkte Methode zur Bestimmung der Sauerstoff- und Kohlendioxydension im Blut*. Die Meth. hängt von dem Gleichgewichtszustand einer Gasblase mit dem Blut bei 37° sowie der Analyse des Inhalts der Blase an O<sub>2</sub> u. CO<sub>2</sub> ab. Um die Überführung der Gasmenge von der Kammer in die Blase zu umgehen, benutzt man die ROUGHTON-SCHOLANDER-Röhre (vgl. C. 1945. I. 702). Bei Höhen von 7700 bis 14200 Fuß (Nieder-Druck-Kammer) waren die Übereinstimmung zwischen arterieller u. Lufttension sowie zwischen O<sub>2</sub>- u. CO<sub>2</sub>-Tension gut. Die CO<sub>2</sub>-Tension von Blutropfen, die 0,01 bis 0,02% NaF enthielten, wurde nach ½ Std. größer, wahrscheinlich, weil das Blut mit einer ungenügenden Menge an NaF behandelt wurde; die O<sub>2</sub>-Tension des arteriellen Blutes wurde nach ½ Std. um wenige mm kleiner bei Zimmertemp., u. diese Tendenz hielt an, wenn das Blut gefroren war. (J. biol. Chemistry 161. 621—33. Dez. 1945. Pensacola, U. S. Naval Air Training Bases, Aviat. Med.)  
BAERTICH. 4572

Joseph E. Flynn und Oliver J. Irish, *Der Blutzuckerspiegel bei rheumatischer Arthritis nach intravenöser Glucoseinjektion*. Bei intravenöser Injektion von 0,3 g Glucose/kg Körpergewicht fällt der Blutzuckerspiegel bei n. Personen innerhalb von 1 Std. schnell ab, bei Patienten mit Polyarthritis rheumatica wesentlich langsamer (> 2 Std.), bei Poliomyelitis hingegen noch etwas schneller. Somit kann die Veränderung der Glucosetoleranzkurve nicht auf die Verminderung der peripheren Glykogendepots zurückgeführt werden. (Science [New York] 104. 344—46. 11/10. 1946. Hot Springs, Ark., Army and Navy General Hosp. and the Surgeon General's Office, War Dep.)  
SCHELER. 4572

Theodore E. Friedemann, Gladys E. Haugen und Thaddeus C. Kmiecik, *Brenztraubensäure. 3. Mitt. Der Brenztrauben- und Milchsäurespiegel und das Verhältnis Milchsäure-Brenztraubensäure im Blut des Menschen. Die Wirkung von Nahrung, leichter Muskeltätigkeit und Anoxie in großer Höhe*. (2. vgl. J. biol. Chemistry 147. [1943.] 415.) Mit den früher beschriebenen Methoden zur Entnahme von Blutproben u. Best. der beiden Säuren wurde bei 10 n. Personen der Einfluß von Mahlzeiten auf den Blutspiegel dieser Säuren festgestellt. Bei beiden trat 1—2 Std. nach der Nahrungsaufnahme eine maximale Erhöhung ein u. innerhalb von 3—4 Std. eine

Normalisierung, wenn die Vers.-Personen ihre n. Tätigkeit bei geringer körperlicher Arbeit verrichteten. Nach Einnahme von Fleisch entsprechend 850 Cal. war der Anstieg mäßig, nach einer solchen von Butter blieb er ganz aus. Diese Tätigkeit führte nicht zu einer länger dauernden Erhöhung des Brenztraubensäurespiegels, wie bei diesen u. 19 weiteren Personen festgestellt wurde, auch nicht nach gemischten Mahlzeiten. Durch leichte Muskeltätigkeit wurde der Spiegel beider Säuren nicht beeinflusst (Energiegewinnung durch Oxydation), nach etwas stärkerer Tätigkeit trat eine geringe Erhöhung ein, wobei deutliche individuelle Verschiedenheiten auftraten, bes. bei Personen mit geringer Zufuhr an B-Vitaminen. Die Ergebnisse des Einfl. verminderten Luftdrucks entsprechend Höhen von 3000 bis 6000 m werden mitgeteilt. Die Erhöhung des Verhältnisses der beiden Säuren als Mittel zur Feststellung der Wrkg. von Anoxie wird erörtert. Weitere Einzelheiten im Original. (J. biol. Chemistry. 157. 673—89. Febr. 1945. Chicago, Univ., Med. School, Dep. of Physiol.) SCHWAIBOLD. 4572

Emmet B. Carmichael und Paul W. Petcher, *Die Bestandteile des Blutes in normalem Zustand und während des Winterschlafes der Klapperschlange, Crotalus horridus*. Vergleichsunterss. bei der Klapperschlange im n. Zustand u. während des Winterschlafes ergaben: Der Harnsäuregeh. war 125% niedriger als im Winterschlaf, der Lipoid-P-Geh. war etwas niedriger, der Cholesteringeh. war unverändert, dagegen waren die Werte für Ca 200%, für Mg 23% u. für anorg. P um 75% während des Winterschlafes niedriger als im n. Zustand. (J. biol. Chemistry 161. 693—96. Dez. 1945. Alabama, Univ., School of Med., Dep. of Physiol. Chem.) BAERTICH. 4572

Anthony A. Albanese (unter techn. Mitarbeit von Thelma M. Barnes), *Untersuchungen an menschlichem Bluteiweiß*. 1. Mitt. *Der Isoleucinmangel des Hämoglobins*. Es wurden Fütterungsverss. an Ratten mit menschlichem Hämoglobin (Hb) durchgeführt, um einen Ersatz des menschlichen Bluteiweißes beim traumat. oder hämorrhag. Schock zu finden. Hb wurde dazu vorgezogen, weil es leicht in reiner Form isoliert werden kann. Chem. Analysen zeigen, daß der Isoleucin(I)-Stickstoff nur 0,5% des Gesamt-N im menschlichen Hb ausmachen. Die Fütterungsverss. ließen auch diesen Mangel an I im Hb erkennen. Es werden also nur geringe Mengen I für die Bldg. von Hb u. Plasmaeiweißstoffen benötigt. D(—)-Isoleucin scheint somit auch nicht für das Wachstum von jungen Ratten nötig zu sein. (J. biol. Chemistry 157. 613—19. Febr. 1945. Baltimore, Univ., Dep. of Pediatrics and Harriet Lane Home of the Johns Hopkins Hosp.) KIMMERLE. 4572

W. S. Hoar und R. E. Haist, *Änderungen des Aminsäurestickstoffs im Schock*. Der Aminosäure- N(I)-Spiegel des Blutes ist unter vielen wechselnden physiolog. Bedingungen weitgehend konstant. Im traumat. u. hämorrhag. Schock steigt er deutlich an, was für die Klärung des Schocksyndroms bedeutungsvoll sein kann. Die I-Zunahme beruht auf einer gesteigerten Aminosäuren (II)-Bldg. oder/u. einer Schädigung der Desaminierungsfunktion der Leber, evtl. auch des Ausscheidungsvermögens der Nieren. Bei Hunden in Pentobarbitalanästhesie wurden Druckmanschetten an die Hinterbeine angelegt (Dauer 5 Std.; 230 mmg Hg). Nach ihrer Entfernung trat Schock ein. Blutproben wurden vor Vers.-Beginn aus der Brachialvene, dann aus Femoralvene u. -arterie, Jugularvene u. Carotisarterie entnommen. Bei Ratten wurde durch Anlegen von Klammern an die Hinterbeine u. Entfernung nach 3—4 Std. Schock erzeugt. Die Blutprobe wurde der Abdominalaorta entnommen. Die II-Best. erfolgte im Wolframsäurefiltrat photometr. nach einer Modifikation der FOLINSCHEN Meth. bei 400 m $\mu$ . Zum Vgl. wurden Bestimmungen mit der manometr. NINHYDRINMETH. von VAN SLYKE ausgeführt. Während des Schocks stieg bei den Hunden der I-Geh. des Plasmas um 3—5 mg%, bei einem Ausgangswert von durchschnittl. 4,9 mg% an. Da durch die Anästhesie ein Abfall von 1,1 mg% eintrat, ist die absolute Zunahme noch höher. Bei den Kontrolltieren nahm I um 1—2 mg% ab. Der Anstieg von I im Schock ist durch Gewebsvorgänge in den geschädigten Gliedmaßen bedingt. Sie können bereits in größerem Maße stattfinden, bevor der Blutdruck bis zum Schockbereich absinkt, so daß der I-Zuwachs nicht ausschließlich auf eine Anoxie der peripheren Gewebe infolge der schlechteren Durchblutung zurückzuführen ist. Der I-Geh. des Plasmas von Ratten im Schockzustand ist um 2 mg% höher als normal. Die Verss. zeigten, daß wahrscheinlich das Desaminisierungsvermögen der Leber bei diesen Tieren gestört war. (J. biol. Chemistry 154. 331—38. Juli 1944. Toronto, Univ., Dep. of Physiol.) K. MAIER. 4572



**Marcel Guillot und Edmond Saïas**, *Über die Sterine im menschlichen Blut*. Bei der Best. des Cholesterins (I) nach der Meth. von GRIGAUT bekommt man trotz Einhaltung konstanter Bedingungen der LIEBERMANNschen Rk. bei verschied. Proben verschied. Phasen der Farbentwicklung, die von der Reinheit abhängt. Bes. eine anfänglich auftretende Rosafärbung deutet auf die Beimengung eines anderen Sterins. Dehydro-7.8-cholesterin (II) gibt anfangs eine purpurrote, Calciferol eine rosaorange Färbung. II ist in tier. Fetten ein Begleiter des I u. erklärt die beobachteten Variationen. Auch bei der Best. des I im Serum beobachtet man anfangs eine Rosafärbung, die bei n. u. patholog. Seren stark schwankt, allerdings nur bei geringgradiger Hämolyse. Von Blutkörperchen befreites Serum gibt keine Rosafärbung (entsprechend einem Geh. unter 0,1 mg % II). Die Meth. ist für quantitative Bestimmungen der D-Vitamine zu grob, sie zeigt nur an, ob größere Mengen Blutkörperchen vorhanden sind. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 47—48. Jan. 1943. Hôp. Broussais-La-Charité, Labor. de chimie pathol. de la pharmac.)

LANGECKER. 4572

**Wilfrid Marshall und Charles R. Marshall**, *Über die Einwirkung von Nitrit auf Blut*. Die Einw. von Nitrit auf Blut ist nicht allein eine Rk. des Ions  $\text{NO}_2^-$ ; sie ist wesentlich eine Wrkg. der partiell undissoziierten  $\text{HNO}_2$ . Diese ist eine relativ schwache Säure u. die wss. Lsg. ihres Alkalisalzes reagiert leicht alkalisch. Die Abhängigkeit der Wirksamkeit von dem  $\text{p}_\text{H}$  muß in Verb. zu bringen sein mit einer wahrscheinlichen Hydrolyse. Es wird in der Wrkg. eine Induktions-, eine Rk.- u. stationäre Periode erkennbar. Die Wrkg. ist demnach zweierlei Art, die eine steht in Verb. mit der Hydrolyse von  $\text{N}_2\text{O}_4$  u. läßt so die Bldg. von Met-Hämoglobin (I) verstehen, während die andere mit der Rk. des NO u. damit die Bldg. des NO-I in Zusammenhang steht. Die letztere Rk. wird durch  $\text{NH}_3$  gehemmt. Die Bldg. von NO-I ist eine folgerichtige Rk. aus der Wrkg. des NO auf das red. I. Dies wird begünstigt durch die Ggw. reduzierender Reagentien, welche den NO-Partialdruck erhöhen oder eine Red. von Oxy-I zu Met-I fördern. Bei Zusammenbringen einer frisch hergestellten Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  mit  $\text{NaNO}_2$  — die Rk. zwischen beiden ist stark exotherm — zeigt sich nach den ersten Min. eine Farbveränderung des I, die allmählich in rosarot übergeht. Bei Zugabe von Ammoniumsulfid in Ggw. von  $\text{NaNO}_2$  tritt eine Umwandlung von Met-I in Oxy-I ein u. endlich eine solche in NO-I. (J. biol. Chemistry 158. 187—208. 1945. Burley-in-Wharfedale, Yorkshire, Manor Park.)

BAERTICH. 4572

**Ferenc Obál und András Sántha**, *Über eine durch intravenöse  $\text{CaCl}_2$ -Verabreichung hervorgerufene Milzkontraktion*. Narkotisierten Hunden wurden 0,3 cm<sup>3</sup>/kg 10 %ig.  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. intravenös injiziert. Messung der Erythrocytenzahl (Bürkesche Kólhchenmethode) ergab 15 Min. nach der Injektion einen Anstieg durchschnittlich um 12,9 %, nach 30 Min. um 6,4 %, nach 60 Min. um 0,3 %. Der Blutdruck stieg an, die Milz kontrahierte sich (gemessen mit dem Onkometer nach PARIN). Bei Unterbindung der Nebennieren u. Denervation der Milz fehlte die Kontraktion. Vff. schreiben die Wrkg. des  $\text{CaCl}_2$  bei Blutungen z. T. auch der Erhöhung der Thrombocytenzahl durch die Milzkontraktion zu. (Magyar Orvosi Arch. [Ung. med. Arch.] 44. 484—89. 1943. Kolozsvár, Univ., Physiol. Inst.)

BROSEMANN. 4573

**H. Heinlein**, *Die Bluteiweißbildung*. Aus zahlreichen veröffentlichten, im einzelnen erörterten Arbeiten wird gefolgert: Kaninchen, denen Pferdeserum, Shiga-Vaccine, koll. Cu oder koll. Bi injiziert worden war, weisen eine Zunahme des Fibrinogens u. der Globuline bei geringer Abnahme des Albumins auf. Zahlreiche klin. u. experimentelle Unters. sprechen dafür, daß das der Leber, dem Knochenmark u. der Milz gemeinsame Reticuloendothel als Ort der Bluteiweißbldg. anzusehen ist. (Z. ges. exp. Med. 112. 535—58. 1943. Bonn, Univ., Patholog. Inst.)

WESLY. 4573

**Earl R. Norris und Richard W. Simmons**, *Die hämatopoetische Wirksamkeit von Xanthopterin bei jungen Lachsen*. (Vgl. C. 1942. I. 1650.) Für die Verss. wurde eine Reihe junger Fische einer wahllos zusammengesetzten Probe eines Teiches mit einer relativ einheitlichen Erythrocytenzahl (I) verwendet. Die Zahl schwankte zwischen 50000 bis zu 2200000 Zellen/mm<sup>3</sup> mit einer Abweichung von 300000. Die Auswahl geschah durch gleichmäßige Kiemenfarbe. Es wurden für die Verss. 10, 20 u. 40 mg/kg Körpergew. Xanthopterin (II) bei drei Gruppen injiziert, während eine Gruppe als Kontrolle galt. Zwischen der Menge an injiziertem II u. der I bestand eine Beziehung; die höchsten Werte lagen bei 150000 u. 1600000 Zellen/mm<sup>3</sup>. Diese Werte wurden nicht überschritten. (J. biol. Chemistry 158. 449—53. April 1945. Seattle, Wash., Univ., Div. of Biochem.)

BAERTICH. 4573

**R. H. McCoy und M. O. Schultze**, *Chemische Untersuchungen über die hämatopoetische Wirksamkeit des Knochenmarkes*. Die Unterss. zeigten ein starkes Schwanken im Fettgeh. des Knochenmarkes. Bei Ratten, die mit einer Cu-Mangeldiät gefüttert wurden, zeigte sich eine starke Verschiebung in dem Verhältnis von wasserlös. zu wasserunlös. Bestandteilen gegenüber n. Ratten, wobei letztere sich vermindern u. erstere ansteigen. Bei Normalernährung tritt das ursprüngliche Verhältnis nach 5 Tagen wieder auf. Der Hämoglobingeh. des Markes n. u. von Anämie geheilter Tiere ist gering. Das ergibt sich dadurch, daß sich während der schnellen Hämatopoese ein rasches Umwandeln des synthetisierten Hämoglobins im Knochenmark vollzieht. (J. biol. Chemistry 156. 479—89. Dez. 1944. Pittsburgh, Univ., Dep. of Chem.) BAERTICH. 4573

**Anne Mary Kunkel, C. Jelleff Carr und John C. Krantz jr.**, *Zuckeralkohole*. 19. Mitt. *Die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und hämolytischer Geschwindigkeit*. (17. vgl. C. 1939. II. 2935.) Vff. konnten zeigen, daß die alkoh. Zucker u. ihre Anhydride, die mehr als 3 C-Atome haben, rasch rote Zellen hämolytisieren. Bei Erythrit, das 4 C-Atome hat, tritt die Hämolyse langsam auf, während das entsprechende Anhydrid starke hämolyt. Eig. zeigt. Zucker mit 5 u. 6 C-Atomen sowie ihre Anhydride hämolytisieren langsam. Isomannit u. Isosorbit hämolytisieren rasch. Mannit zeigt abwechselnde Wrkg. je nach Art der Zellen, Isomannit dagegen überall rasche Wirkung. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 42. 438—40. Nov. 1939. Maryland, Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.) BAERTICH. 4573

**Jui-Shuan Lee und Chiao Tsai**, *Untersuchungen über die antihämolytischen Eigenschaften von Lecithin und Cholesterin*. Lecithin ist hämolyt. gegenüber Ölsäure, taurocholsauren Salzen u. Glykocholaten, aber antihämolyt. gegenüber Digitonin, Gallensäure u. natürlichem Hämolysin. Die antihämolyt. Fähigkeit von Lecithin gegenüber Gallensäure beruht nicht auf einer Zwischenrk. zwischen Taurocholat u. Glykocholat. Die antihämolyt. Wrkg. von Cholesterin wird verstärkt durch Lecithin in allen Systemen mit Ausnahme des natürlichen Hämolysins. Diese Verstärkung ist am meisten bei Saponin u. Digitonin ausgeprägt. Sie ist auch noch stark bei Gallen- u. Ölsäure, schwach dagegen bei Na-Taurocholat u. Na-Glykocholat. (Quart. J. exp. Physiol. cognate med. Sci. 31. 281—97. April 1942. Chengtu, China, Nat. Central Univ., Dep. of Physiol.) BAERTICH. 4573

**M. Florkin und G. Duchateau**, *Beitrag zur Untersuchung der Proteine des inneren Milieus*. 2. Mitt. *Die graphische Darstellung der Phosphatfällung bei verschiedenen Tierarten*. (1. vgl. C. 1945. I. 586.) Die Konz. an Phosphat zur Fällung von Fibrinogen bei  $p_H$  6,5 u. 25° waren bei Menschen, Hunden, Rindern, Reptilien (*Lacerta ocellata*) u. Schildkröten (*Testudo graeca*) gleich. Dagegen ergab die Unters. bei verschied. Invertebraten (*Hydrophilus piceus*, Larve von *Bombyx mori*, *Planorbis* u. *Limnaea*) unterschiedliche Verhältnisse von Salzkonz. u. Fällungsgrad. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 8. 562—72. 1943.) V. PECHMANN. 4574

**M. Florkin und G. Duchateau**, *Beitrag zur Untersuchung der Proteine des inneren Milieus*. 3. Mitt. *Graphische Darstellung der Phosphatfällung von menschlichem Serum bei pathologischen Verhältnissen (Lipoidnephrose, Cirrhose, Hungerödem, multiplen Myelomen)*. (2. vgl. vorst. Ref.) Salzkonz. u. Fällungsgrad war bei den angeführten Erkrankungen deutlich verschieden. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 8. 573—79. 1943.) V. PECHMANN. 4574

**R. P. Cook**, *Der Stickstoffgehalt der menschlichen Gesamtplasmaproteine*. N-Bestimmungen nach DUMAS u. Mikro-KJELDAHL ergaben für die menschlichen Gesamtplasmaproteine Werte von  $15,20 \pm 0,84$  bzw.  $15,23 \pm 0,50$  % u. für die „Globulinfraktion“ (Fällung mit gesätt.  $Na_2SO_4$ -Lsg.) 14,19 bzw. 14,44 % N. Beim Vgl. der KJELDAHL-Meth. mit der gravimetr. Best. nach GUILLAUMIN u. Mitarbeitern (Bull. Soc. Chim. biol. 11. [1929.] 387) ergab sich verhältnismäßig gute Übereinstimmung der Werte, wenn der Gesamt-N mit dem Faktor 6,25 oder der Protein-N mit dem Faktor 6,5 multipliziert wurde. (Biochem. J. 39. XLIII—XLIV. 1945.) NEHRING. 4574

**M. Florkin und G. Duchateau**, *Beitrag zur Untersuchung der Proteine des inneren Milieus*. 4. Mitt. *Über das Verhältnis Arginin/Lysin bei Plasmaproteinen. (Vergleichswerte.) Änderung des Verhältnisses bei Hungerödemen beim Menschen und unter dem Einfluß einer Unterernährung beim Hund*. (3. vgl. vorst. Ref.) Das mol. Verhältnis von Arginin/Lysin betrug in den globulären Plasmaproteinen beim gesunden Menschen 10 : 18,5 bis 10 : 19. Bei Patienten mit Hungerödemen hatte sich das Verhältnis bis zu 10 : 44 verschoben. Bei der Molluske *Anodonte* wurde ein



Wert von 10 : 26, bei der Eidechse *Lacerte ocellata* ein Wert von 10 : 19 gefunden. Bei unterernährten Hunden ergab sich gegenüber den n. Tieren auch ein Anstieg des Lysingeh. bis zu einem Verhältnis von 10 : 49. Im Gegensatz zu dem Plasmaeweiß wurden sowohl beim Menschen wie auch beim Hund das Verhältnis im Globinmol. durch die Mangelernährung nicht verändert. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 9. 91—100. 1944.)  
V. PECHMANN. 4574

**Lena A. Lewis**, *Über Änderungen in den Plasmaproteinen während des Wachstums bei Hunden*. Es wurde das Gesamteiweiß (I) sowie die elektrophoret. Fraktionen von 4 Hunden nach der Entwöhnung von dem Muttertier bis zum Wachstumstillstand bestimmt. I fällt anfänglich leicht ab, steigt aber während der Hauptwachstumsperiode stark an. Die  $\gamma$ -Globulinfraktion steigt geringfügig an, während das Albumin im 1. Monat fällt, um im 6. Monat zu seinem n. Wert zurückzukehren. Zwischen dem 6. u. dem 8. Monat wird ein starker Anstieg in der Albuminfraktion festgestellt. (J. biol. Chemistry 162. 473—76. März 1946. Cleveland, Clinie Found., Res. Div.)  
BAERTICH. 4574

**Dan H. Moore und Manfred Mayer**, *Über die Änderungen des Pferdeserumalbumins beim Altern*. Vff. konnten zeigen, daß Pferdeserumalbumin, das 5mal umkrüst. war, nach einer Aufbewahrungszeit von 46 Monaten in Phosphatpuffer bei  $p_H$  7,4 zwei elektrophoret. Komponenten aufweist. Die eine Komponente, die 57% des Gesamteiweiß entspricht, zeigt eine Ionenbeweglichkeit von  $-3,9 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/Sek./Volt, während die 2. Komponente eine solche von  $-5,3 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/Sek./Volt hat, ein Wert, der dem ursprünglichen krist. Serum am nächsten ist. Das frische Serum zeigt sich dagegen einheitlich. Die berechneten Mol.-Geww. liegen für die beiden Komponenten bei 68000 u. 95000. (J. biol. Chemistry 156. 777—78. Dez. 1944. New York, Columbia Univ., Electroph. Lab. and Dep. of Med.)  
BAERTICH. 4574

**W. N. M. Ramsay**, *Das Bilirubin im Pferdeplasma*. Die Best. von Bilirubin (I) in 77 Plasmaproben von 51 Pferden ergab nach der Meth. von HASLEWOOD u. KING (C. 1938. I. 2029) einen Mittelwert von  $1,57 \pm 0,86$  mg I/100 ml. Das I im Plasma zeigt eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 470  $m\mu$ . Nahrungsentzug führt zum Anstieg, Fütterung zu einem Abfall der I-Plasmawerte. (Biochem. J. 39. XXXII—XXXIII. 1945.)  
SCHELER. 4574

**Gerald A. Ballou, Paul D. Boyer und James Murray Luck**, *Die elektrophoretische Geschwindigkeit menschlicher Serumalbumine, verursacht durch die Salze niederer Fettsäuren*. Vff. beobachten die Wrkg. von Butyrat-, Capronat-, Caprylat- u. Phosphationen auf das menschliche Serumalbumin bei der Elektrophorese; es scheinen sich Assoziationsverb. zwischen Albumin u. den Anionen zu bilden, deren Bindefestigkeit mit steigender Kette des Anions zunimmt. (J. biol. Chemistry 159. 111—16. Juni 1945. California, Stanford Univ., Dep. of Chem.)  
BAERTICH. 4574

**G. E. Perlmann und D. Kaufman**, *Wirkung von Ionenstärke und Proteinkonzentration bei der elektrophoretischen Analyse menschlichen Plasmas*. Bei der Unters. des Einfl. von Ionenstärke u. Proteinkonz. auf die scheinbare Verteilung der Komponenten bei der elektrophoret. Analyse menschlichen Plasmas wurde bei einer 2%ig. Proteinslg. u. Verwendung von Na-Diäthylbarbiturat (I) als Puffer ( $p_H$  8,6) festgestellt, daß die Albuminkonz. sich von 57 auf 54% erniedrigt u. die  $\gamma$ -Globulinkonz. sich von 10 auf 13% erhöht, wenn die Ionenstärke von 0,1 auf 0,3 erhöht wurde. Bei konstanter Ionenstärke u. Pufferlsg. verursacht eine Variation des Proteingeh. Änderungen gleicher Größenordnung. Demnach beeinflußt also das Verhältnis von Proteinkonz./Salzkonz. die scheinbare Proteinverteilung im elektrophoret. Diagramm. — Das aus Blut durch Vermischen mit Citratlsg., Abstehen, Abdekantieren hergestellte Plasma wurde nach der Mikro-KJELDAHL-Meth. von PREGAL auf Protein untersucht, mit 0,1 n I (0,1 Ionenstärke) bis auf die gewünschte Proteinkonz. verd. u. 3 Tage bei 5° mit täglich frischem Puffer dialysiert. Die elektrophoret. Unters. erfolgen bei 1,5° in der TISBLIUS-Apparatur. (J. Amer. chem. Soc. 67. 638—41. 5/4. 1945. Boston, Mass., General Hosp. and Harvard Med. School, Dep. of Med.)  
LEHWALD. 4574

**S. van Creveld und G. G. A. Mastenbroek**, *Untersuchungen über Haemophilie*. 7. Mitt. *Die Fraktionen des menschlichen Plasmas bei Haemophilie*. (5. vgl. C. 1941. I. 2268.) Vff. stellen durch Fällung mit Ae. aus n. Plasma eine „Fibrinogen“-Lsg. her, die sie haemophil. Blut *in vivo* u. *in vitro* zusetzten. Es zeigten sich starke Koagulationseffekte, wobei nach Injektion auf intravenösem Wege von 24 cm<sup>3</sup> einer 2%ig. Lsg. sowie 21 cm<sup>3</sup> einer 1,5%ig. Lsg. die Koagulationszeit stark herabgesetzt

wurde. Wiederholte Injektionen ergaben keine nachteiligen Reaktionen. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 14. 51—55. 1946. Amsterdam, Univ., Paed. Clin.)  
BAERTICH. 4574

**Robert E. Shank und Charles L. Hoagland**, *Eine Abänderung der Methode zur quantitativen Bestimmung des Thymoltrübungsstestes für Serum*. MACLAGAN (C. 1945. II. 1051.) fand, daß Sera von Patienten mit parenchymatösen Lebererkrankungen mit Thymol in Barbiturpuffer Trübungen ergeben. Vff. verbessern die Meth. durch Einführung eines Standards mit BaSO<sub>4</sub>. Die bei 46 Personen gefundenen Werte lagen zwischen 0 u. 4,7 Einheiten (Mittelwert 2,66 Einheiten). Bei 83 Patienten mit infektiöser Hepatitis wurden 17,03 Einheiten gefunden. (J. biol. Chemistry 162. 133—38. Jan. 1946. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.)  
BAERTICH. 4574

**Ivan Bertrand**, *Das Thrombogramm als statistische Kurve der größten Häufigkeiten*. Das elektrophotometr. Thrombogramm zeigt Formanalogie mit der GALTONSchen Kurve, wobei  $f(x)$  die statist. Verteilung der Einzeltrübungen, sein

Integral  $\int_a^b f(x) dx$  die Häufungskurve dieser Trübungen ausdrückt. In der Mehrzahl

der Fälle (mit u. ohne Thrombokinase- oder Heparinzusatz zum Plasma) folgt die Verteilung genügend dem GAUNSchen Gesetz; ob die Abweichungen womöglich techn. Fehlern zuschreiben sind, muß noch geklärt werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1083—86. Dez. 1945. École des Hautes-Études, Labor. de Physiol. pathol.)  
FRÜHWALD. 4574

**Erwin Chargaff**, *Zellstruktur und Blutkoagulation*. 19. Mitt. *Über die Chemie der Blutkoagulation*. (17. vgl. C. 1947. 606.) Bei der Unters. über die thromboplast. Aktivität zeigte sich nur eine Fraktion wirksam, die als thromboplast. Eiweißkörper (I) aus Lungenextrakten gewonnen wurde. Alle anderen geprüften Fraktionen haben keine Wirkung. Obwohl bekannt ist, daß Heparin (II) in einer hohen Konz. im Lungengewebe vorkommt, ergab jedoch keine der Fraktionen die Metachromatrk. mit Toluidinblau. Behandelt man den Proteinträger des I mit A.-Ac. bei 70—80° mit 0,5 n KOH, so zeigt die neutralisierte Mischung eine schwache Reaktion. Es erscheint nicht unmöglich, daß II derart im Protein eingebaut ist, daß keinerlei Rk. eintritt, u. daß erst nach Einw. starker Alkalien eine Ablösung von II eintritt. (J. biol. Chemistry 160. 351—59. Sept. 1945. New York, Columbia Univ., Coll. of Phys. and Surg., Dep. of Biochem.)  
BAERTICH. 4574

**Armand J. Quick**, *Experimentell erzeugte Änderungen des Prothrombinwertes im Blut*. 1. Mitt. *Quantitative Untersuchungen an Hunden, denen Dicumarol verabreicht wurde*. 2. Mitt. *Die Wirkung von Methylxanthin auf Prothrombin an sich und bei Verabreichung von Dicumarol*. Zur Unters. über die Wrkg. von Dicumarol (II) eignen sich Hunde u. Kaninchen besser als Hühner. Wenn die Prothrombin(I)-Zeit als Resultat der Verabreichung von II verlängert wird, wird auch die Gerinnungszeit des recalcifizierten Plasmas erheblich länger. Die kleinste Dosis an II, die einen erkennbaren Effekt auf den I-Wert erkennen läßt, ist 1 mg/kg Körpergewicht. Die maximale Red. von I ist in 24 Std. 80% u. in 48 Std. 95%. Durch Steigerung der Mengen an II kann das Sinken des I nicht beschleunigt werden. Keine Wrkg. zeigen bei n. Verfütterungswerten Coffein, Theobromin u. Theophyllin, während große Dosen (100 bis 200 mg/kg) ein Ansteigen von I im Blut von Hunden u. Kaninchen bewirken. Ebenso zeigen diese Substanzen keine Schutzwrgk. gegenüber durch II erzeugte Hypoprothrombinämie. (J. biol. Chemistry 161. 33—44. Nov. 1945. Milwaukee, Marquette Univ., School of Med., Dep. of Biochem.)  
BAERTICH. 4574

**Tage Astrup und Ib Galsmar**, *Über die Wirkung der Anticoagulation von Heparin und synthetischer Polysaccharidschwefelsäuren*. Vff. geben eine Meth. zur Best. der Anticoagulationsgröße von Heparin u. synthet. Polysaccharidschwefelsäuren (vgl. C. 1945. I. 806). Es wird Ochsenplasma sowie ein großer Überschuß an Thrombokinase verwendet; die Genauigkeit der Meth. scheint vergleichbar zu sein mit der Hühner-Plasma-Methode. Die synthet. Körper zeigen eine weitaus stärkere Wrkg. als Heparin. Die synthet. Prodd. waren Polysaccharidschwefelsäuren der Cellulose, Stärke u. von Chitin. (Acta physiol. scand. 8. 361—64. 30/12. 1944. Kopenhagen, Carlsberg Stiftung, Biol. Inst.)  
BAERTICH. 4574

**G. J. de Sütö-Nagy**, *Die chemische Natur einer Antigerinnungssubstanz aus Geweben*. Es wurden Extrakte von Milz, Lunge, Hoden, Niere, Leber, Muskel u. roter Blutkörperchen geprüft. Die Extrakte wurden nach Behandeln mit Ac.-Aceton



getrocknet u. das lufttrockene Pulver bei 4° gemahlen. Es konnte mit Hilfe eines komplizierten Trennungsvorganges (Einzelheiten vgl. Orig.) ein Lipid-Eiweiß-Komplex erhalten werden, der sich bes. in der Albuminfraktion als steter Begleiter findet. Der Eiweißkomplex scheint lose an das Fett, ähnlich wie im *Sphingomyelin*, gebunden u. für die Antigerinnungswrkg. verantwortlich zu sein. Über die Bindungsart selbst kann noch nichts Bestimmtes gesagt werden. Die Wrkg. kann mit der des Heparinkomplexes verglichen werden. (J. biol. Chemistry 156. 433—41. Dez. 1944. New Haven, Yale Univ., Dep. of Pathol.)

BAERTICH. 4574

**Ivan Bertrand und D. Quivy, Anwendung von Heparin als Hilfsmittel bei der Bestimmung thromboplastischer Substanzen.** (Vgl. CUNY u. QUIVY, C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 136. [1942.] 707.) Meth.: 0,2 cm<sup>3</sup> Citrat- oder Oxalathundeplasma, 0,1 thromboplast. Extrakt (nach QUICK), 0,9 physiol. W. u. 0,8 einer Lsg. von 1,024 g CaCl<sub>2</sub> u. 7 g NaCl/liter. Der Augenblick der Recalcifikation wird sorgfältig notiert. Durch Zugabe von 1—2  $\gamma$  Heparin in jedem Röhrchen ist die Beurteilung der Koagulationszeit viel leichter. Die Meth. läßt sich auch auf Plasma, das mehrere Std. auf Eis stand, anwenden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 678—80. Nov. 1943. Labor. de physiol. pathol. de l'École pratique des Hautes Études.)

LANGECKER. 4574

**Ivan Bertrand und D. Quivy, Vergleichende Untersuchung über verschiedene nervöse Bestandteile des Gehirns hinsichtlich Thrombokinese.** Mit Rücksicht auf den hohen Geh. des Hirns an thromboplast. Stoffen wird zur Messung der Koagulationszeit gewöhnlich eine ganze Hemisphäre oder das Kleinhirn benützt. Bei der Prüfung von Gesamtextrakten weißer u. grauer Substanz (Macerate von getrockneten Pulvern) auf Koagulationsgeschwindigkeit in vitro (vgl. vorst. Ref.) u. unter Aufnahme des Thrombogramms mit dem Elektrophotometer nach SPEKKER (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. [1943.] 582.) wurde nachgewiesen, daß die weiße Substanz im Gegensatz zur grauen unwirksam ist. Topograph. Unterschiede ließen sich nicht nachweisen. In Verss. an Hunden erwies sich gleichfalls die graue Substanz hinsichtlich ihrer thromboseerzeugenden Wrkg. der weißen überlegen (0,15 g/kg gegenüber 0,3—0,4 g/kg töteten durch intravasculäre Gerinnung). Alle Beobachtungen beziehen sich auf wss. Extrakte. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 741—43. Dez. 1943.)

LANGECKER. 4574

**Anders Grönwall und Björn Ingelman, Untersuchungen über Dextran und sein Verhalten bei parenteraler Zufuhr.** 2. Mitt. (1. vgl. C. 1945. I. 442.) Kurze Darst. der bisher vorliegenden Ergebnisse mit körperfremden Kolloiden als Plasmasubstitut. In Verss. an Kaninchen u. Hunden wurde festgestellt, daß nicht hydrolysiertes, sehr hochmol. Dextran (I) nach Infusionen Schäden (Leber, Niere) verursacht. Herst. u. Prüfung von partiell hydrolysiertem I werden beschrieben. Solches I verursacht keine anderen Schäden als eine erhöhte Senkungsrk., wobei esso abgebaut u. eliminiert wird, daß eine therapeut. Gabe in ca. 4 Tagen entfernt ist. Lsgg. von partiell hydrolysiertem I wirkten günstig auf experimentellen Schock (traumat. Blutungs- u. Histaminschock). Eine klin. Prüfung des Präp. wurde eingeleitet. (Acta physiol. scand. 9. 1—27. 21/2. 1945. Upsala, Physikal.-Chem. Inst. u. Tierphysiol. Inst.)

SCHWAIBOLD. 4576

**Auguste Loubatières, Kann Polyvinylalkohol als viscoser Bestandteil von injizierbaren Lösungen als Blutersatz bei schweren Blutungen verwendet werden?** Polyvinylalkohol (I) hat ein Mol.-Gew. von 1500—200000; die Viscosität beträgt 3,45 centipoises bei 37°, die Oberflächenspannung ist bei 24,2° 48,8 dyn/cm, pH 7,3; D. 1,011. Die Viscosität des Blutplasmas beträgt bei 37° 1,407 cP. Eine Dispersion von I in Blut oder Plasma wurde mit großem Erfolg als Blutersatzmittel bei Hunden, Kaninchen u. Menschen nach schweren Blutungen ohne Beschwerden angewendet. Eine sterilisierte Dispersion von I in Ampullen hatte sich nach zwei Jahren nicht verändert. (Arch. int. Physiol. 54. 166—69. Sept. 1946. Montpellier, Univ., Labor. Physiol.)

KIMMERLE. 4576

**Sigehei Kawai, Über den Einfluß der serumfreien Bluttransfusion auf die Blutzellen und das Eiweiß des Blutes in normalen sowie pathologischen Zuständen.** 1. Mitt. Versuche an normalen sowie splenektomierten Kaninchen. (Tohoku J. exp. Med. 45. 134—52. 31/5. 1943. Sendai, Tohoku, Med. Klin. [Orig.: dtsh.])

H. P. FIEDLER. 4576

**Sigehei Kawai, Über den Einfluß der serumfreien Bluttransfusion auf die Blutzellen und das Eiweiß des Blutes in normalen sowie pathologischen Zuständen.** 2. Mitt. Versuch an anämischen Kaninchen. (1. vgl. vorst. Ref.) Erhalten Kaninchen bei hochgradiger, allmählich entstandener Anämie eine Infusion von serumfreier Blut-

zellenaufschwemmung, so tritt die infundierte Fl. zum größten Teil in das Gewebe über. Deshalb schützt die Infusion den Organismus vor dem Überschuß an Blutmengen, bewirkt gleichzeitig eine schnelle Erholung von der Anämie u. verhindert die Erniedrigung des kolloidosmot. Druckes des Blutes. (Tohoku J. exp. Med. 45. 153—75. 31/5. 1943. [Orig.: dtsh.])  
H. P. FIEDLER. 4576

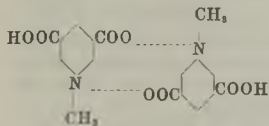
U. S. von Euler, *Piperidin als normaler blutdrucksteigernder Bestandteil des menschlichen Harns*. N. menschlicher Harn enthält bei Nichtrauchern bis zu 10 mg Piperidin (I) pro Liter entsprechend einer Nicotinaktivität von ca. 0,5 mg/Liter. Raucher weisen in ihrem Harn stets Nicotin auf. Nach Extraktion mit Ae. u. Dest. mit Wasserdampf konnte I als krist. Pikrat, F. 142—143°, erhalten werden. Die blutdrucksteigernde Wrkg. des Ae.-Extraktes aus menschlichem Harn wird durch das Vorhandensein von I bedingt, wie durch biol. Rkk. u. durch colorimetr. Best. von I im Harn erkannt wurde. Ähnliche Mengen an I enthält Pferde-, Schweine- u. Kaninchenharn. Die spezif. Wrkg. wurde getestet durch Einwrkg. auf Tiere, denen vorher 10 mg/kg *Cocainhydrochlorid* intramuskulär injiziert wurde. (Acta physiol. scand. 8. 380—84. 30/12. 1944. Stockholm, Karolinska Inst., Physiol. Dep.)  
BAERTICH. 4577

F. T. G. Prunty, *Akute Porphyrrie. Einige Eigenschaften des Porphobilinogens*. Es wird bei einem Fall von akuter Porphyrrie die Präparation von *Porphobilinogen* (I) aus dem Urin wie aus der Leber beschrieben. Die Rk. des I mit *p-Dimethylaminobenzaldehyd* (II) wird colorimetr. verfolgt. *Harnstoff*, *Ascorbinsäure* oder  $H_2O_2$  hemmen die Rk.-Geschwindigkeit sowie die vollständige Ausblgd. der definitiven Lichtabsorption. *Kreatin* u. *Kreatinin* sind ohne Einfluß. Frisch verdünnte Urinproben ergaben nach Red. mit einer alkal. Suspension von kolloidalem *Eisen(II)-hydroxyd* eine intensivere Farbrk. mit II als vor der Red.; blieb die Urinverdünnung vor der Red. jedoch erst 24 Std. stehen, kehrten sich die Verhältnisse um. Die Bldg. von *Porphobilin* aus I verläuft bei  $pH$  5,2 optimal. I-Lsgg. wandeln sich in vitro beim Erhitzen im sauren Milieu in *Porphyrin* um. Dagegen konnte in vivo (Kaninchen) bei Injektion von I keine Erhöhung der Coproporphyrinausscheidung beobachtet werden. (Biochem. J. 39. 446—51. 1945. London, St. Thomas-Hosp., Med. School, Dep. of Pathol.)  
SCHELER. 4577

Mary F. Lockett, *Die quantitative Bestimmung einer Base im Urin, die mit l-Nicotin verwandt ist und deren Ausscheidung auch bei Änderung der Ernährung gleichbleibt*. Im Urin von Hunden wird eine Base ausgeschieden, die ein ähnliches UV-Spektr. wie *l-Nicotin* zeigt u. ebenfalls, wenn auch geringere, blutdrucksteigernde Wrkg. hat. Eine abrupte Umstellung der Ernährung der Tiere von reiner Kohlenhydrat- auf reine Fleischdiät ruft keine Veränderung in der Ausscheidung der Base hervor. Die Substanz wird folgendermaßen isoliert: Der Urin wird mit bas. Pb-Acetat versetzt, das Filtrat alkal. gemacht u. mit Chlf. ausgeschüttelt. Der Chlf.-Extrakt wird mit 1,5%ig. HCl ausgeschüttelt, die salzsaure Fraktion neutralisiert u. mit Tierkohle versetzt. Diese wird nach der Filtration mit 0,6%ig. HCl eluiert u. die Eluate nach der Neutralisation mit Ae. ausgeschüttelt. Der Ae.-Extrakt wird schließlich mit 1,2%ig. HCl behandelt u. der Ae. verkocht. Die so gewonnene saure Lsg. wird für die Testverss. verwendet. (Biochem. J. 39. 72—75. 1945. Cambridge, Pharmacol. Labor.)  
BAUMANN. 4577

J. C. Roggen, *Das Vorkommen einer bislang nicht beobachteten 3-Pyridinverbindung in menschlichem Harn*. In 30 untersuchten Proben menschl. Harns kam eine Substanz X, ein 3-Pyridinderiv., vor, das sich nach saurer oder alkal. Hydrolyse des Urins infolge Fehlens der KÖNIGSchen Rk. (mit CNBr u. aromat. Amin) nicht nachweisen läßt. Beim Kochen des Harns mit Alkali u. anschließender Oxydation mit  $HNO_3$  u. Endreinigung durch Permanganatoxydation entsteht eine *Nicotinsäure* (I) sehr ähnliche Verb. als stabiles Endprod., „*Pseudonicotinsäure*“ (II). II geht bei Oxydation mit überhüssigem  $KMnO_4$  (barytalkal., 100°) in I über. Die Menge von X nimmt anscheinend nach I-Zufuhr etwas zu. Es wird eine Best.-Meth. angegeben.

Versuche: *Dinicotinsäuremethylbetain*,  $(C_8H_7O_4N)_2$ , F. 220—230° (Zers.), 3 g Dinicotinsäure mit geringem  $(CH_3)_2SO_4$ -Überschuß 10 Min. kochen, in W. aufnehmen, nach Ae.-Extraktion wss. Lsg. 4 Std. mit 2 n  $H_2SO_4$  kochen, Kristalle; Ausbeute 70% (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64. 229—38. Sept./Okt. 1945. Amsterdam, Nederlandsch Inst. voor Volksvoeding.)  
K. MAIER. 4577





**J. C. Roggen**, *Die Ausscheidung von Pyridinverbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Das Vork. des früher beschriebenen *Nicotinsäurederiv.* (I) im Harn hängt von der Nahrung ab, jedoch wird es bei prakt. gleicher Diät nicht von allen Personen ausgeschieden. Für die Klinik ist I anscheinend ohne Bedeutung. Bei einer Versuchsperson bewirkte eine vorgereinigte Diät (gereinigtes Casein, Kartoffelstärke, polierter Reis, Zucker, Butter, Aneurin, Lactoflavin, Nicotinamid) Verschwinden der I-Ausscheidung. Zusatz von Bierhefe oder Milch rief wieder I-Ausscheidung, bestimmt als „*Pseudonicotinsäure*“, hervor. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 89—90. Febr. 1946.)

K. MAIER. 4577

**Henry A. Lardy, Burl Winchester und Paul H. Phillips**, *Der Atmungsstoffwechsel der Widderspermatozoen*. Vff. untersuchten den O<sub>2</sub>-Verbrauch u. die Beweglichkeit von ejakulierten Widderspermien, die von der Samenflüssigkeit freigewaschen worden waren. Die Größe der Atmung der Spermatozoen verschied. Widder u. verschied. Ejakulate des nämlichen Tieres schwankte erheblich. Der O<sub>2</sub>-Verbrauch der Spermien eines Ejakulats war innerhalb einer Spermatozoenkonz. von 1,0—5,0 · 10<sup>8</sup> Zellen/cm<sup>3</sup> konstant. Maximale Atmung wurde in einer Suspension vom pH 6,5—7,5 beobachtet, während die Beweglichkeit am besten bei pH 7,25 erhalten blieb. Als Suspensionsfl. diente eine modifizierte RINGER-Phosphat-Lösung. Ca wirkt selbst in einer 0,0018 mol. Lsg. bereits hemmend auf die Atmung ein. Widderspermatozoen bewahren ihre ursprüngliche Atmungsgröße u. Motilität sogar im gewaschenen Zustand mehrere Std. lang. Sie enthalten etwas mehr Phospholipid als Bullenspermatozoen. *Brenztraubensäure* (I), *Bernsteinsäure* u. *Ei-Phospholipide* steigern die Atmung u. verlängern die Motilität. Manche Spermienproben oxydieren I extrem rasch. Dagegen wurde die Beweglichkeit in diesen Fällen durch I nicht beeinflusst. Im Gegensatz zum Stiersperma kann Widdersperma *4-C-Di-carbonsäuren* als Energiequelle verwerten. (Arch. Biochemistry 6. 33—40. 1945. Madison, Wis., Univ., Coll. of Agric., Dep. of Biochem. and Animal Husbandry.)

K. MAIER. 4582

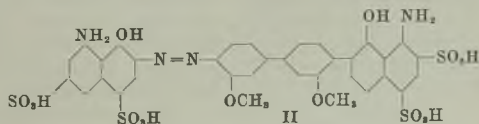
**P. Reiss und G. Achard**, *Die Rolle des r<sub>H</sub> auf die Wirkung von proteolytischen Enzymen während der Metamorphose von Bombyx mori L.* Beim optimalen pH (8 bis 8,5) zeigen die proteolyt. Enzyme die größte hydrolyt. Wrkg. bei einem r<sub>H</sub> 7, das sind —250 bis —300 mV. Die größte synthet. Wrkg. war bei +400 mV, einem r<sub>H</sub> von 27,7 u. bei pH 8. Der r<sub>H</sub> der Raupe war in vivo 16—22, bei der Puppe 24—27,8. (Arch. int. Physiol. 54. 205—08. Sept. 1946.)

KIMMERLE. 4583

**Willis A. Gortner**, *Die Lipide des Schweins während der embryonalen Entwicklung*. Vf. untersuchte 438 Feten u. stellte fest, daß der Wassergehalt 2 rapide Fallperioden während der Entw. erleidet, was wohl mit Veränderungen in der Fetalleber in Zusammenhang steht. Der Gesamtlipidgeh. u. das Verhältnis Lipoid zu Protein bleiben konstant. Von bes. Bedeutung ist, daß ein beträchtlicher Teil der Nichtphospholipoidfettsäuren, als Neutralfett bezeichnet, in freier Form, also nicht verestert, vorliegt. Die Phospholipidsäuren haben gemeinsam mit den anderen sauren Fraktionen die JZ. 82. Cholesterin tritt unverestert auf. Die Glyceride steigen ab Mitte der Gestationsperiode an. Es bestehen beträchtliche Unterschiede zwischen dem Fetus des Schweins u. dem des Kaninchens. (J. biol. Chemistry 159. 135—43. Juni 1945. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Biochem. Pharm.)

BAERTICH. 4583

**J. Barcroft, J. F. Danielli, W. F. Harper und P. D. Mitchell**, *Whartonsche Sulze als Strombahn*. Durch Kaiserschnitt freigelegte Feten wurden mit dem Mutter-schaf in Verb. gelassen u. bis 5 Std. am Leben gehalten. Unter geringem Druck wurden 2—5 cm<sup>3</sup> einer bes. aufbereiteten Farblsg. in die WHARTONSCHESULZE (I) injiziert. Der Farbstoff war eine dem Trypanblau verwandte Substanz folgender Konst. (II): Nach 3 Std. waren an fetalem Gewebe angefärbt: die gesamte Strangsubstanz, Allantois, oberer Teil der Blase, die A. umbilicales. Nicht angefärbt waren die Zugänge zur Leber, das Vascularsyst. der Allantois-Ductus, das extra-embryonale System. Es wird eine konstitutionelle Ähnlichkeit zwischen I u. dem Cotylendonarmaterial der Placenta angenommen. (Nature [London] 154. 667. 25/11. 1944. Cambridge, Dep. of Biochem. u. Zool., Unit of Animal Physiol. u. London, Hosp. Med. Coll., Dep. of Anatomy.)



LÜPNITZ. 4583

**E. Albert Zeller**, *Zur Mikrobestimmung von Ammoniak*, zugleich 2. Mitt. zur *Methodik der chemischen Schwangerschaftsbestimmung*. (1. vgl. Schweiz. med. Wschr. 70. [1940.] 975.) Vf. beschreibt eine Mikrobest. von  $\text{NH}_3$  nach dem von CONWAY [1933] angegebenen Prinzip unter Benutzung von etwas abgeänderten Gefäßen der WARBURG-Apparatur. Vf. benutzt das Verf., um die Diaminoxidase im Serum zu best., die bei Schwangeren in erhöhter Menge vorhanden ist. Es können in einer Probe zugleich die für die Oxydation von zugefügtem Cadaverin zu  $\text{NH}_3$  benötigte Menge  $\text{O}_2$  u. das gebildete  $\text{NH}_3$  gemessen werden. — Versuchsanordnung: Die WARBURG-Gefäße sind statt mit den üblichen Manometerschiffen mit Ventilschiffen verschließbar. Im seitlichen Ansatzgefäß befindet sich die Serumprobe mit einer Cadaverin-Pufferlösung. Im Hauptraum ist gesätt. Pottaschelsg. u. im Einsatzgefäß verd. HCl. Der Gasraum ist mit  $\text{O}_2$  gefüllt. Bei geöffnetem Manometerventil kann der  $\text{O}_2$ -Verbrauch gemessen werden. Anschließend werden bei geschlossenem Ventil die Substratprobe u. die Pottaschelsg. gemischt. Nach Ende der Rk. wird die HCl dem Einsatzgefäß entnommen u. das darin absorbierte  $\text{NH}_3$  mit NESSLERS Reagens photometr. gemessen. (Helv. chim. Acta 23. 1509—12. 1940. Basel, Univ., Physiol.-Chem. Inst.) PAVEL. 4583

**J. F. McClendon, Wm. C. Foster und G. C. Supplee**, *Das umgekehrte Verhältnis zwischen dem Fluorid in der Nahrung und den Getränken und der Zahncaries*. Aus den Verss. der Vf., die an Schulkindern in der Stadt vorgenommen wurden, ergab sich, daß das Auftreten der Zahncaries in umgekehrtem Verhältnis zum F-Geh. der Kuhmilch steht. Der Korrelationskoeff. ist  $-0,37$ . (Arch. Biochemistry 1. 51—57. 1943. Bainbridge, N. Y., Borden Co.) BAERTICH. 4585

**K. M. Henry und S. K. Kon**, *Die Retention von Calcium und Phosphor durch die Ratte aus Vollkornbrot, mit und ohne Zusatz von Calcium, und aus mit Calcium und Vitamin B<sub>1</sub> ergänztem Weißbrot*. Im Hinblick auf derartige Unterss. beim Menschen (vgl. McCANCE u. WIDDOWSON, C. 1943. II. 919, 1106), deren Ergebnisse in vorliegenden Verss. bestätigt wurden, führten Vf. mit wachsenden Ratten Stoffwechsellunterss. mit 7 Brotarten durch, die aus folgenden Materialien hergestellt waren: 9 lbs. Weißmehl (72%ig. Ausmahlung) + 1,965 g *Creta praeparata* (I) + 0,85 g Vitamin B<sub>1</sub>-Konzentrat (II); 9 lbs. Weißmehl + 2,36 g Knochenmehl (III) + 0,85 g II; Vollkornmehl (IV), 9 lbs. Weißmehl + 7,29 g I + 0,85 g II; 9 lbs. Weißmehl + 8,75 g III + 0,85 g II; 9 lbs. IV + 5,31 g I; 9 lbs. IV + 6,37 g III. In einem weiteren Vers. wurde die Ca-Verwertbarkeit von I u. III im Vgl. zu der von Magermilchpulver festgestellt. In allen Verss. war die Ca-Retention bei den IV-Brotten weniger gut als bei den Weißmehlbrotten, die Unterschiede waren aber wesentlich geringer als die beim Menschen beobachteten. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich durch die in IV enthaltene Phytinsäure verursacht. Die verschied. IV-Brotarten bewirkten bei den Vers.-Tieren ein besseres Wachstum als die Weißmehlbrotarten. (Biochem. J. 39. 117—22. 1945. Reading, Univ., Nation. Inst. for Res. in Dairying.) SCHWAIBOLD. 4585

**Sedgwick E. Smith, Mary Medlicott und G. H. Ellis**, *Manganmangel beim Kaninchen*. Bei Unterss. über Milchanämie wurden schwere Deformationen der Vorderbeine beobachtet, die in weiteren Verss. als Folgen von Mn-Mangel erkannt wurden. Die Vers.-Tiere erhielten eine Nahrung, die ausschließlich aus Vollmilchpulver hergestellt war, eine Gruppe mit Zusätzen von 2 mg Fe als  $\text{FeCl}_3$ , 0,2 mg Cu als  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  u. 0,1 mg Pyridoxin täglich, eine weitere Gruppe mit solchen von 5 mg Mn als  $\text{MnCl}_2$  neben den Zusätzen der ersten Gruppe. Die Vers.-Dauer war 14 Wochen. Die Tiere mit Mn-Zulagen zeigten zwar nur 60% des Wachstums von Tieren mit gemischter Nahrung, waren aber in gutem Zustand u. hatten n. erscheinende Vorderbeine. Von den Tieren ohne Mn-Zulagen starben während des Vers. 3 von insgesamt 7, von denen 6 starke Verkrümmungen der Vorderbeine entwickelten (Abb.). Die Knochen der anomalen Vorderbeine wiesen eine verminderte Bruchfestigkeit, Dichte u. Länge auf sowie ein geringeres Gewicht u. einen verringerten Aschegehalt. Die Humeri zeigten eine starke Abweichung von der n. Beschaffenheit, als deren Ursache gehemmte Osteogenese angesehen wird. Die Leber der Mn-Mangeltiere enthielt weniger Mn als die der anderen Gruppe (0,51  $\gamma/g$  gegen 2,50  $\gamma/g$ ). Erstere wiesen auch eine Degeneration der Testikel auf. (Arch. Biochemistry. 4. 281—89. 1944. Ithaca, U. S. Dep. of Agricult., U. S. Plant, Soil and Nutrit. Labor.) SCHWAIBOLD. 4585

**K. M. Henry und S. K. Kon**, *Änderungen der biologischen Wertigkeit der Proteine von Trockenmagermilch bei Lagerung*. Nach Lagerungszeiten von 19—54 Monaten bei Zimmertemp. wurden Proben von Sprühtrockenmagermilch auf ihre biolog.



Wertigkeit an Ratten nach der Meth. von MITCHELL geprüft. In diesem Zeitraum sank die biol. Wertigkeit von 88,5 auf 71,1, während die wahre Verdaulichkeit des Proteins im wesentlichen unverändert blieb. (Biochem. J. 39. XXVI—XXVII. 1945.) NEHRING. 4585

Henry B. Devlin und Charles A. Zittle, *Die Ernährung der Ratten mit menschlichem Globulin*. Bei Verss., Ratten mit einer Diät, die 18 bis 23% menschliches Globulin (I) enthielt, zu füttern, fanden Vff. Mangelercheinungen im Wachstum der Tiere, bedingt durch den Leucinmangel des I. Weiterhin fanden Vff., daß der Lysingeh. im trockenen I beträchtlich geringer war, eine Beobachtung, die sich auch bei Casein feststellen läßt. Während aber das Lysin im getrockneten Casein für die Ernährung ungeeignet ist, trifft dies nach Verss. der Vff. nicht zu. Wird dem I Isoleucin zugesetzt, dann ist das Wachstum normal. Die Diät setzte sich aus 18 bis 23% Protein, 63 bis 68% Kohlenhydraten, 2% Dorschleberöl u. einer Salzmischung neben den üblichen Vitaminen zusammen. (J. biol. Chemistry 156. 393—400. Dez. 1944. Detroit, Davis & Co.) BAERTICH. 4585

William A. Murrill und Walter D. Block, *Die Gleichmäßigkeit der chemischen Zusammensetzung von Serumproteinen aus verschiedenen Ernährungsbereichen*. Nach den Unterss. der Vff. konnte kein Unterschied in der chem. Zus. der n. Serumproteine bei Hunden nach Plasmaphorese gefunden werden, wenn diese verschiedenartige Eiweißnahrung hinsichtlich der Gewinnung (Casein, Lactalbumin, Rinderserum, Hefe) erhielten. Die Art des Eiweißes hat auf die Zus. der Gesamtserumproteine keinen merklichen Einfluß. (Arch. Biochemistry 1. 365—68. 1943. Ann Arbor, Mich., Univ., Dep. of int. med.) BAERTICH. 4585

A. Neuberger und T. A. Webster, *Der Lysinbedarf der ausgewachsenen Ratte*. Für die Aufrechterhaltung des Körpergewichtes bei der ausgewachsenen Ratte ist Lysin (I)-Zufuhr notwendig. Für ein Tier von 300—350 g Gewicht ist nach den Ergebnissen der Vff. eine Minimalmenge von 16 mg I/Tag für die Erhaltung notwendig; d. h. bedeutend weniger als für optimales Wachstum (etwa 100 mg/Tag). Vff. kommen zu dem Schluß, daß die Relativverhältnisse der essentiellen Aminosäuren für Wachstum u. Erhaltung bei den einzelnen Aminosäuren sehr verschied. sein können. (Biochem. J. 39. 200—02. 1945. London, National Inst. for Med. Res.) NEHRING. 4585

M. Gillespie, A. Neuberger und T. A. Webster, *Weitere Untersuchungen über den Lysinmangel bei Ratten*. (Vgl. vorst. Ref.) Lysinmangel bei Ratten von 110—140 g Ausgangsgewicht bewirkt eine leichte Anämie mit einem etwas stärkeren Rückgang des Hämoglobins als der roten Blutkörperchen. Vff. schließen daraus, daß Eiweißmangel ein Teilfaktor der Ernährungsanämie sein kann. Während der Körperproteingeh. unverändert blieb, trat ein Rückgang des Leberproteins u. Hypoproteinanämie auf. Wurde eine adäquate Kost so eingeschränkt, daß ähnliche Gewichtsänderungen eintraten, so zeigten sich keine dieser Symptome. Die Bedeutung der Leber im Eiweißstoffwechsel u. ihr möglicher Anteil bei der Synth. der Serumproteine wird diskutiert. (Biochem. J. 39. 203—08. 1945. London, National Inst. for Med. Res. and London, County Council, North-Western Group Labor.) NEHRING. 4585

H. Chick und E. B. Slack, *Nährwert der stickstoffhaltigen Substanzen im wässrigen Extrakt aus Rindfleisch*. Rindfleischextrakt in Form der üblichen Fleischbrühe besitzt bei wachsenden Ratten als einzige N-Quelle keine Wachstumswirkung. Wird der N einer sonst vollwertigen Kost zu  $\frac{3}{4}$  von weißem Mehl u. zu  $\frac{1}{4}$  von der Fleischbrühe bestritten, so betrug das Gewicht der Ratten nach 12 Wochen 227 g im Vgl. zu 154 g, wenn nur weißes Mehl verabreicht wurde. Da die N-haltigen Verb. der Fleischbrühe zu 70% aus Gelatine bestehen, wurde in einem Vers. die Fleischbrühe in dem Futter mit weißem Mehl u. Fleischbrühe als N-Quellen durch Gelatine ersetzt, wobei der Wachstumszuwachs in beiden Fällen prakt. gleich war. Nach Ansicht der Vff. beruht die Ergänzungswirkg. der Gelatine vermutlich auf ihrem verhältnismäßig hohen Lysingehalt. (Biochem. J. 39. XXII. 1945.) NEHRING. 4585

H. Chick und E. B. Slack, *Notiz über den Nährwert der stickstoffhaltigen Substanzen in Trockenhefe (Torulopsis lipofera)*. Dienen die N-haltigen Substanzen der Hefe *Torulopsis lipofera* als einzige N-Quelle eines sonst vollwertigen Futters für junge Ratten, so ist das Wachstum bedeutend geringer, als wenn Weizenvollmehl bei gleicher N-Menge als N-Quelle dient. Ein Gemisch aus  $\frac{1}{4}$  Hefe u.  $\frac{3}{4}$  Weizenvollmehl als N-Quelle hingegen erwies sich gegenüber reinem Weizenvollmehl in

der Wachstumswrkg. etwas überlegen. Die Ergänzungswrkg. ist nach Ansicht der Vff. auf den verhältnismäßig hohen Lysingeh. der Hefe zurückzuführen. (Biochem. J. 39. 164—67. 1945. Cambridge, Old Chesterton, Roebuck House, Lister Inst., Div. of Nutrit.) NEHRING. 4585

H. L. Lucas, J. K. Loosli und L. A. Maynard, *Eine Untersuchung über die Wirkung von Futterfett und fettlöslichen Vitaminen auf Milch- und Fettsekretion*. Kühe, die eine Getreidefuttermischung mit 5,9% Fett erhielten, zeigten eine um 2,5% höhere Produktion von Milch u. Fett gegenüber solchen Tieren, die ein Futter mit 2,2% Fett erhielten. Die Zufütterung von täglich 300 I. E. Vitamin A (I), 30 I. E. Vitamin D u. 200  $\gamma$  Tocopherolgemisch je kg Körpergew. hatte keinen Einfl. auf die Milchleistung, jedoch kam es zu einer Erhöhung der I-Gehh. des Blutes der Milchkühe um 25% u. des Butterfettes um 70%. (Cornell Univ. agric. Exp. Stat., Mem. 1943. Nr. 251. 3—12. Juni Ithaca, N. Y.) KRUSEN. 4585

L. A. Maynard, Karl E. Gardner und Adrian Hodson, *Sojabohnen als Fettquelle in der Milchviehhaltung*. Bei 2 Fütterungsvers. erhielten die Milchkühe Konzentrationsmischungen mit Geh. an Sojabohnen (I)-Schrot [Fett(II)-Geh. 5,27 bzw. 6,33%] oder mit Geh. an extrahiertem I-Mehl (II-Geh. 3,35 bzw. 3,09%) + Stärke als Ersatz für das extrahierte II. Durch das erstgenannte Konzentrat wurden höhere Milch- u. II-Erträge erzielt. Nach den Ergebnissen der Acetonkörperbest. im Blut der Kühe ist eine Stoffwechselstörung infolge der höheren II-Aufnahme mit dem I-Schrot nicht anzunehmen. — 29 Literaturangaben. (Cornell Univ. agric. Exp. Stat., Bull. 722. 3—30. Juni 1939.) RANG. 4585

Karl Thomas und Günther Weitzel, *Über die Eignung des Kunstfettes aus Kohle als Nahrungsmittel*. Zusammenfassender Bericht über chem. u. physiol.-chem. Vers. mit synthet. Fett aus paraffinoydierten Fettsäuren; lipat. Spaltbarkeit u. Resorbierbarkeit ähnlich wie bei natürlichem Fett; Verträglichkeit aber begrenzt, bis 100 g/Tag keine Beschwerden. Eingehende Unters. des Harnes bei Belastungsversuch. Es treten vermehrt Dicarbonsäuren auf, die mindestens zum Teil unmittelbar dem Synthesefett entstammen. Ungeradzahlige Fettsäuren werden als physiol. verträglich erkannt. Hinweis auf mögliche Schädigungen von seiten der verzweigten u. der Dicarbonsäuren; Nachw. eines erhöhten Geh. des Harnes an Bernsteinsäure, die im übrigen ein n. Harnbestandteil ist. Es wird festgestellt, daß synthet. Glycerin pharmakolog. wirksame Nebenbestandteile enthalten kann; biol. Prüfung desselben vor Verwendung zur Glyceridsynth. erforderlich. Verwendbarkeit von Synthesefett zur Ernährung setzt Abwesenheit von Dicarbon- u. von verzweigten Fettsäuren sowie Benutzung eines biol. einwandfreien Glycerins voraus. (Dtsch. med. Wschr. 71. 18—21. 10/5. 1946. Leipzig, Univ., Physiol.-Chem. Inst.) TÄUFEL. 4585

B. S. Platt und R. A. Webb, *Gärung und menschliche Ernährung*. Kurzer Überblick über die Bedeutung von Gärungserscheinungen sowohl in Nahrungsmitteln als auch im Darmtraktus für die menschliche Ernährung. Die mögliche Wertsteigerung von Nahrungsmitteln durch Gärung wird am Beispiel einer Maiskost afrikan. Eingeborenenstämme mit u. ohne Fermentationsprodd. (Kaffir beer) demonstriert. (Biochem. J. 39. XXXI. 1945.) NEHRING. 4585

Camillo Sellei und Anton Fischer, *Die Rolle getrockneter Gemüse in der Vitaminversorgung*. Unters. von handelsmäßig getrockneten Gemüsen auf ihren Geh. an Carotin (I), Vitamin A, Vitamin B<sub>1</sub> (II), Vitamin B<sub>2</sub> (III), Vitamin C (IV) u. Nicotinsäure. Die Verluste durch Trocknen betragen für I 0—90%, II 0%, III erheblich, IV 50% u. mehr. (Z. Vitaminforsch. 14. 202—06. 1944. Csepel, Ungarn. Stahl- u. Metallwerke Manfred Weiß AG, Krankenhaus.) LOCH. 4587

Paul Chauchard, Henriette Mazoué und Raoul Lecoq, *Klarstellung von zwei gegenteiligen Typen von Avitaminosen und Stoffwechselstörungen durch Chronaximetrie*. Der nervale (motor. u. sensible) u. muskuläre Chronaxiewert wird gemessen. Dabei konnten bei Avitaminosen u. anderen Stoffwechselstörungen folgende Beobachtungen gemacht werden: Eine Vergrößerung der nervalen Chronaxie u. eine Verminderung der muskulären tritt bei C-Avitaminose (Skorbut beim Meer-schweinchen) u. D-Avitaminose oder bei Störungen des P-Ca-Stoffwechsels (Rachitis bei Ratten) auf. Bei A-Vitaminose (Ratten), bei B-Avitaminosen, bei Zuckerstoffwechselveränderungen (Ratten, Tauben) u. E-Avitaminosen (Ratten) vermindert sich die nervale Chronaxie u. erhöht sich die muskuläre. (Arch. int. Physiol. 54. 139—43. Sept. 1946. Paris, Sorbonne, Labor. Neurophysiol.)

KIMMERLE. 4587



**D. C. M. Adamson**, *Physikochemische Methoden der Vitaminbestimmung*. Zusammenfassende Darst. der spektrophotometr. Best. der Vitamine A, D, K, C, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, von Nicotinsäure, Pyridoxin (Vitamin B<sub>6</sub>), Vitamin E u. P, von Tryptophan, Tyrosin, Purinen u. Pyrimidinen. Hinweis auf die Bedeutung der Infrarotabsorptionsspektrophotometrie für die Entw. neuer Unters.-Methoden; Erklärung der Fluoreszenzspektroskopie u. Fluorophotometrie oder Fluorimetrie u. deren Anwendung auf die Best. von Vitamin B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, A u. E u. von Nicotinsäurederivaten. (Festschr. E. C. Barell [Basel] 179—98. 1946. Welwyn Garden City, England, Res. Dep. of Roche Products Ltd., Analyt. Labor.) H. P. FIEDLER. 4587

**L. J. Harris und E. Kodicek**, *Der Vitamin B-Komplex. Einführender Überblick*. Kurze Übersicht über biochem. Wrkg., Spezifität, Bedarf, Mangelkrankheiten beim Menschen, minimale Dosen sowie chem., biol. u. mikrobiol. Bestimmungsmethoden der Vitamine des B-Komplexes (Aneurin, Nicotylamid, Lactoflavin, Pyridoxin, Pantothensäure, p-Aminobenzoesäure, Inosit, Cholin, Biotin, Vitamin H, Folsäure, Grassaftfaktoren u. antianäm. Faktoren). (Biochem. J. 39. XXVII—XXVIII. 1945.) H. v. PEZOLD. 4587

**J. H. Quastel**, *Über den Anteil der Glieder des Vitamin-B-Komplexes bei Enzymreaktionen*. Kurze Übersicht über die Rolle, die Aneurin, Nicotinsäure, Lactoflavin, Isoalloxazin, Pyridoxin, Biotin u. Pantothensäure bei Enzymrkk. spielen. (Biochem. J. 39. XXIX—XXX. 1945.) H. v. PEZOLD. 4587

**Rudolf Aberhalden**, *Vitamine, Hormone, Fermente*. Vitamin B<sub>1</sub> (Aneurin, Thiamin): Zusammenfassende Angaben über dieses Vitamin. (Med. Klin. 38. 251—54. 13/3. 1942. Halle/Saale.) SCHWAIBOLD. 4587

**J. Dawson**, *Die Wirkung von Vitamin B<sub>1</sub> auf die Histidinausscheidung im Urin*. Durch Vitamin B<sub>1</sub> wird die Ausscheidung von injiziertem Histidin beim gesunden Menschen verhindert. Derselbe Effekt wird beobachtet bei Personen mit toxäm. Ekklampsie, bei denen die Histidinausscheidung im Gegensatz zur n. Schwangerschaft vermindert ist. (Biochem. J. 38. XVII. 1944.) HEERDT. 4587

**W. d'A. Maycock**, *Die Wirkung von Vitamin B<sub>1</sub> auf die Überlebenszeit nach Hämorrhagie und Anwendung von Kälte*. Unter den angegebenen Vers.-Bedingungen konnte nicht gezeigt werden, daß Vitamin B<sub>1</sub> irgendeinen günstigen Einfl. auf die Lebenszeit verblutender Kaninchen ausübt. Auch Transfusionen, in Mengen, die der Hälfte des verlorenen Blutes entsprachen, führten 3 Std. nach Hämorrhagie zu keinem erkennbaren Erfolg. (Quart. J. exp. Physiol. cognate med. Sci. 32. 29—34. Mai 1943. Army Blood Supply Depot.) BAERTICH. 4587

**P. E. Grégoire und G. Jonniaux**, *Die Anreicherung des Brotes mit Aneurin*. Mit dem Bradycardietest konnten dem Brot zugesetztes synthet. Aneurin (I) zu 90% wiedergefunden werden. Der Backverlust ist also zu vernachlässigen u. dürfte 30% nie übersteigen. In Backhefe wird eine Substanz vermutet, welche der durch I hervorgerufene Bradycardie in Rattenvers. entgegenwirkt. Diese ist in Nährhefe (*Torulahefe*) nicht vorhanden. (Z. Vitaminforsch. 16. 29—36. 1945. Bruxelles, Univ., Inst. Solvay de Physiol., Labor. de Biochim.) LOCH. 4587

**György Bodrogi**, *Die Störungen der Vitamin B<sub>1</sub>-Verwertung und deren Verhinderung*. Klin. Beobachtungen an Neuritiskranken zeigten Vitamin B<sub>1</sub> (I)-Verlust, der auch nach Darreichung von I anhält. Da gestörte Phosphorylierung angenommen wurde, kam I mit solchen Stoffen kombiniert zur Anwendung, die diesen Vorgang begünstigen. Als solche erwiesen sich *Digitalis*, *Follikulin* (mit Adenosyltriphosphat) u. *Vitamin D<sub>2</sub>* als wirkungsvoll. Klin. Besserung ging mit Abnahme der I-Ausscheidung parallel. (Schweiz. med. Wschr. 75. 134—36. 10/2. 1945. Budapest, S. Rokus Krkhs.) LOCH. 4587

**Winifred F. Hinman, Evelyn G. Halliday und Margaret H. Brookes**, *Thiamin im Rindermuskel. Ein Vergleich von Werten nach dem Thiochromverfahren mit und ohne Adsorption*. Das ohne Adsorption arbeitende Verf. zur Thiaminbest. über Thiochrom nach HARRIS u. WANG (Biochem. J. 35. [1941.] 1050 u. Chem. and Ind. 61. [1942.] 27) wird mit dem mit Adsorption an eine Decalco-Säule arbeitendem Verf. nach HENNESSY u. CERECEDO (C. 1939. I. 3758) verglichen. Einerseits stören Nichtthiochromsubstanzen bei einigen Rindermuskeln bei der direkten Oxydation, andererseits gibt das Adsorptionsverf. bei Mengen von 2—5  $\gamma$  Thiamin gern um 10—20% zu niedrige Werte. Im einzelnen ergeben sich zwischen den beiden Methoden Unterschiede von 40—100%. Werte nach dem Hefefermentationsverf. liegen zwar etwas

höher als die HENNESSY-Werte, in Fällen großer Differenz zwischen diesen u. den HARRIS-Werten, aber entschieden näher bei jenen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 116—20. 17/2. 1944. Chicago, Ill, Univ.) PH. FRESSENIUS. 4587

**F. A. de Moura Campos**, *Bemerkungen über Vitaminreserven*. Bei Verss. an Ratten mit einer Vitamin A-Mangeldiät können Augenschäden (Ulcus corneae) vor, mit u. nach der Gewichtsabnahme auftreten. Der Eintritt von B<sub>1</sub>-Avitaminose wird durch Schilddrüsenpräpp. beschleunigt. Bei einer Diät ohne Vitamin B<sub>6</sub> zeigen sich die ersten cutanen Anzeichen von Pellagra bei älteren Ratten früher als bei jüngeren. (Folia clin. biol. [São Paulo] 13. 135—41. 1941. São Paulo, Univ., Fac. de Med., Dep. de Fisiol.) R. K. MÜLLER. 4587

**Gunnar Ågren**, *Über die Gegenwart eines die chemische Bestimmung von Thiamin mit der Methode von Melnick und Field störenden Faktors in Extrakten von Blättern und Pflanzen*. (Vgl. nachst. Ref.) Aus Extrakten von *Populus tremula*-Blättern wurde ein Faktor isoliert, durch den Thiamin unter den Bedingungen der Bestimmungsmeth. von MELNICK u. FIELD zum Verschwinden gebracht wird. Der Faktor ist elektroneutral u. niedermol., enthält nicht S, P oder N u. besitzt wahrscheinlich reduzierende Eigenschaften. In den gewöhnlichen Gemüse- u. Futterpflanzen kommt der Faktor nicht in merklichen Mengen vor, dagegen in erheblicher Konz. in den Blättern der Birke u. einiger anderer Pflanzen. Das Verf. der Isolierung des Faktors wird ausführlich beschrieben. Seine mögliche Wirkungsweise gegenüber dem Vitamin wird erörtert. (Acta physiol. scand. 10. 381—88. 30/11. 1945. Uppsala, Univ., Dep. of Med. Chem.) SCHWAIBOLD. 4587

**Gunnar Ågren**, *Untersuchungen über die Wirkung des Thiamin zerstörenden Fischfaktors*. (Vgl. C. 1946. II. 1172.) Nachdem festgestellt worden war, daß diese Zerstörung wahrscheinlich nicht auf einem oxydativen biol. Vorgang beruht, wurde die reduktive Inaktivierung dieses Faktors untersucht. Dabei wurde gefunden, daß Thiamin (I) mit reduzierenden Stoffen wie Glutathion, Cystein u. Vitamin C reagiert, wobei I in eine Verb. oder in Verb. übergeführt wird, die nicht colorimetr. nach MELNICK u. FIELD bestimmt werden können. Diese Verb. ist wahrscheinlich nicht mit dem nach LIPMANN red. Vitamin identisch. Die Wirksamkeit des Fischfaktors wird durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der Kälte oder durch Dialyse teilweise inaktiviert u. kann durch Zusatz von Glutathion wieder hergestellt werden. (Acta physiol. scand. 9. 221—33. 30/5. 1945. Uppsala, Univ., Dep. of Med. Chem.) SCHWAIBOLD. 4587

**Gunnar Ågren**, *Über die Reinigung des Thiamin inaktivierenden Fischfaktors*. (Vgl. vorst. Ref.) Anstatt des ursprünglichen Isolierungsverf. durch isoelekt. Fraktionierung wurde ein Verf. zur Konzentrierung ausgearbeitet, das auf wiederholter Zentrifugierung u. anschließender Fällung mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beruht. So gelang eine Anreicherung aus Fischeingeweiden auf das 20fache ohne erhebliche Verluste. Das wirksame Enzym scheint zur Gruppe der Albumine zu gehören. Der isoelekt. Punkt liegt nahe bei p<sub>H</sub> 5,0. Das Enzym wurde auf 3 verschied. Wegen inaktiviert u. durch Glutathion wieder reaktiviert. Die Ergebnisse stützen die Annahme, daß die enzymat. Aufspaltung des Thiaminmol. auf einem Red.-Vorgang beruht. (Acta physiol. scand. 9. 306—12. 30/5. 1945.) SCHWAIBOLD. 4587

**Gunnar Ågren**, *Über die Reinigung des Thiamin inaktivierenden Fischfaktors*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref., vgl. auch C. 1945. II. 840.) Durch kataphoret. Trennung u. Dialyse wurde eine weitere 10fache Reinigung des Thiamin zerstörenden Fischfaktors (I), insgesamt eine 100fache Anreicherung aus Leber, Milz, Darm u. Kiemen einer Karpfenart, erzielt. Die Aktivität scheint an ein farbloses Protein gebunden zu sein. Die mögliche biol. Bedeutung von I wird diskutiert. (Acta physiol. scand. 11. 344—48. 20/6. 1946. Uppsala, Univ., Dep. of Med. Chem.) K. MAIER. 4587

**Mary C. A. Cross, Joan Embleton und Katharine H. Coward**, *Die wechselseitige Abhängigkeit von Vitaminen. Vitamin B<sub>1</sub> und Lactoflavin*. Vff. untersuchten die wechselseitige Abhängigkeit von Vitamin B<sub>1</sub> (I) u. Lactoflavin (II) bzgl. ihres Einfl. auf die Gewichtszunahme bei der Ratte, wobei sich zeigte, daß die I-Wrkg. durch II gefördert wird u. umgekehrt; eine Rk. zwischen I u. II findet indes nicht statt. (Biochem. J. 40. 458—60. 1946. London, Coll. of the Pharmaceut. Soc.)

H. v. PEZOLD. 4587

**H. G. Obermeyer und Ling Chen**, *Biologische Bestimmung der Thiazol- und Pyrimidinhälften des Vitamins B<sub>1</sub>*. Auf Grund einer Synth. von Vitamin B<sub>1</sub> durch Bäckerhefe war es möglich, den biol. wertvollen Thiazol- u. Pyrimidinanteil durch Übergang in Thiaminabbauprodukt. zu bestimmen. Durch die Unterss. hat sich



ergeben, daß die Einzelanteile in den verschied. Vitaminträgern sehr unterschiedlich sind. (J. biol. Chemistry 159. 117—22. Juni 1945. Rahway, N. J., Merck and Co.)  
BAERTICH. 4587

**Erwin Haag und Charlotte Dalphin**, *Eine neue Art der Bestimmung von Vitamin B<sub>1</sub> mit Hilfe von Phycomyces Blakesleeanus*. SCHOPFER u. JUNG haben auf der Beziehung zwischen Wachstum u. Aneurin bei Phycomyces Blak. eine Best.-Meth. für B<sub>1</sub> aufgebaut. Vff. konnten zeigen, daß zwischen Aneurin u. Brenztraubensäureanhäufung eine Beziehung besteht, u. zwar tritt das Maximum an Brenztraubensäurebdg. bei einer Konz. von 0,08  $\gamma$ /20 cm<sup>3</sup> Aneurinhydrochlorid auf. Man hat nur festzustellen, welche Menge einer Substanz das Maximum an Brenztraubensäurebdg. hervorruft. (Arch. Sci. physiques natur. [5] 26. (149). Nov./Dez. C. R. Séances Soc. Physique Hist. natur. Genève 61. 241—43. Aug./Dez. 1944. Genève, Univ., Inst. de botan. gén., Labor. des fermentat.)  
LANGECKER. 4587

**H. O. Bang**, *Vitamin-B<sub>1</sub>-Bestimmungen im Blut mit dem Phycomycestest*. Vi. bemängelt die von SINCLAIR (C. 1939. I. 1792, C. 1940. I. 2181 u. 3290) vorgeschlagene Meth. der Vitamin B<sub>1</sub> (I)-Best. im Blut mit dem Phycomycestest, in der die zusätzlichen Wachstumsfaktoren bei einem Überschuß von I bestimmt werden. Der hohe N-Geh. des Blutes wird dabei nicht erfaßt. Es wird gezeigt, wie durch geeignete Berechnung der I-Geh. der Sporen ermittelt u. unter welchen Bedingungen ein richtiges Ergebnis erhalten werden kann. (Z. Vitaminforsch. 15. 168—78. 1944.)  
LOCH. 4587

**Hans Olaf Bang**, *B<sub>1</sub>-Vitaminbestimmungen im Blut mit Hilfe der Phycomycesmethode von Schopfer*. Inhaltlich ident. mit der vorst. ref. Arbeit. (Schweiz. med. Wschr. 75. 88—90. 27/1. 1945.)  
LOCH. 4587

**H. Utiger**, *Vitamin B<sub>1</sub>-Untersuchungen an Gemüsen mittels des Phycomyces-Wachstumstestes. Kritische Prüfung desselben auf seine Anwendbarkeit*. Der Phycomycestest nach SCHOPFER gab für getrocknete Gemüse höhere Werte für frische Substanz. Zwischen Direkttest u. Kompensationstest konnten keine Beziehungen gefunden werden. Die Werte nach der Thiochrommeth. wichen oft um ein vielfaches ab. Zudem war der SCHOPFER-Test von der Konz. der Prüfungssubstanz abhängig. Z. T. konnten im Gemüse enthaltene Spurenelemente für die Unstimmigkeiten verantwortlich gemacht werden. Hypoxanthin konnte als Störfaktor ausgeschlossen werden. Unters. über eine org. Substanz, die das Wachstum von Phycomyces beeinflusst, werden fortgesetzt. Der Phycomycestest ist für Gemüseunters. unbrauchbar. (Z. Vitaminforsch. 18. 35—65. 1946. Zürich.)  
LOCH. 4587

**Robert E. Johnson, Frederick Sargent, Paul F. Robinson und Frank C. Consozolo**, *Bestimmung von Riboflavin, Thiamin und N<sup>1</sup>-Methylnicotinamid. Schnelle Feldmethode*. Zur Best. von Riboflavin (I) wird 0,5 ml Harn nach Zusatz von Pyridin-Eisessig mit KMnO<sub>4</sub> u. nach einigen Min. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt u. dann mit Isobutylalkohol (II) ausgeschüttelt. I wird in der Ausschüttelung fluoreszenzphotometr. bestimmt. Thiamin (III) u. N<sup>1</sup>-Methylnicotinamid (IV) werden gemeinsam aus 0,5—2 ml Harn an 0,2 g aktiviertem Zeolith adsorbiert. III wird bes. fest adsorbiert u. mehrfaches Waschen mit 1%ig. wss. Essigsäure vermindert III nicht. IV wird weniger fest gehalten, man muß bei seiner Best. sich daher nach einer genau festgelegten Technik richten. Die Elution erfolgt mit KCl-Lösung. Zur Fluoreszenzbest. von III folgt dann eine alkal. Oxydation mit K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> u. Ausschütteln mit II. IV wird nach Alkalizusatz ebenfalls mit II ausgeschüttelt. Die Messung erfolgt gegen einen IV-, u. Ü. auch gegen einen Chininsulfatstandard. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 384—86. Juni 1945. Boston, Mass., Harvard Fatigue Lab., Soldiers Field.)  
PH. PRESENTIUS. 4587

**Harold L. Mason und Ray D. Williams**, *Die Bestimmung von Thiamin im Harn nach der Thiochrommethode. Die Bestimmung des Blindwertes*. Wenn auch die Thiochrommeth. von HENNESSY u. CERECEDO (C. 1939. I. 3758) zur Best. von Vitamin B<sub>1</sub> (I) seit Jahren von den Vff. angewendet wurde, so konnte dennoch nicht mit Sicherheit behauptet werden, ob der gefundene Anfangswert mit dem tatsächlichen Geh. an I übereinstimmt. Bei Verabreichungen großer Mengen Nicotinsäure war der Geh. an nicht I-enthaltenden Substanzen im Harn derart groß, daß der gefundene Wert für I mitunter zu hoch war. Vff. versuchten, eine Best. der nicht I-enthaltenden Substanzen, d. h. eine Blindbest. durchzuführen, dadurch, daß sie I im Harn durch Erhitzen auf 100° mit 25 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> bei Ggw. von 10  $\gamma$  im Harn vollkommen zerstörten; eine vollkommene Zerstörung trat bei einem Vol. von 20 cm<sup>3</sup> mit der angegebenen Menge an Sulfat nicht ein, es hinterblieb ein Rest von ca. 1% (0,13  $\gamma$  I).

Da aber die verwendete Menge von 10  $\gamma$  I 5 bis 10mal die tatsächlich vorhandene Menge übertrifft, genügt für prakt. Zwecke die angenehmen Menge von 25 mg Sulfit. Die Verss. ergaben, daß durch Sulfit tatsächlich nur eine Zerstörung von I u. nicht eine solche der Begleitsubstanzen eintritt, so daß die Blindwertbest. für eine genaue Feststellung der I-Werte im Harn erforderlich ist. Die Best. der I-ähnlichen Substanzen erfolgte nach der bekannten Thiochrommethode. (J. biol. Chemistry 146. 589—94. Dez. 1942. Rochester, Minn., Mayo Found., Div. of Biochem.)  
BAERTICH. 4587

**Victor A. Najjar und Katherine C. Ketron**, *Eine verbesserte Thiochrommethode zur Bestimmung von Thiamin im Harn*. Die von den Vff. entwickelte Meth. lehnt sich an die von HENNESSY u. CERECEDO (C. 1939. I. 3758) an. Die Meth. erlaubt eine genaue Best. von Thiamin (I) in Ggw. eines als F<sub>2</sub> bezeichneten Deriv. der Nicotinsäure, das gleichzeitig mit I absorbiert wird u. die Bldg. der grünlich blauen Fluoreszenz nach Zugabe von Alkali u. darauffolgender Extraktion mit Butanol verhindert. Die von den Vff. durchgeführte Oxydation zur Pyridonverb. führt zu einwandfreien Ergebnissen. (J. biol. Chemistry 152. 579—84. März 1944. Baltimore, Johns Hopkins Univ., Dep. of Ped.)  
BAERTICH. 4587

**Olaf Mickelsen, Howard Condiff und Ancel Keys**, *Die Bestimmung von Thiamin im Harn nach der Thiochrommethode*. Der menschliche Harn enthält thiamin(I)-fremde Stoffe, die wohl die dem I entsprechenden Fluoreszenzerscheinungen zeigen, aber weder auf physikal. noch auf rechner. Wege eliminiert werden können, wodurch man nach der bisherigen Best.-Meth. für I fehlerhafte Werte erhält. Extrahiert man am Ende der Best. unter gleichzeitiger Kontrolle des p<sub>H</sub> mit Isobutanol, so werden sämtliche störenden Substanzen entfernt. Durch die Abänderung erhält man niemals negative Werte; die Best. von I läßt sich mit einer Menge von 5  $\gamma$  durchführen. Bei 33 Doppelbestimmungen wurde eine mittlere Abweichung von 4.6% gefunden. (J. biol. Chemistry 160. 361—70. Sept. 1945. Minneapolis, Univ., Lab. of Physiol. Hyg.)  
BAERTICH. 4587

**Rudolf Abderhalden**, *Vitamine, Hormone, Fermente*. Vitamin B<sub>2</sub> (Lactoflavin, Riboflavin): Zusammenfassende Angaben über dieses Vitamin. (Med. Klin. 38. 276—78. 20/3. 1942. Halle/Saale.)  
SCHWAIBOLD. 4587

**C. C. Nogueira und F. A. M. Campos**, *Vitamin B<sub>2</sub>-Komplex und Appetit*. Auch bei proteinarmer Nahrung zeigen Ratten Gewichtszunahme, wenn genügend Vitamin B<sub>2</sub>-Komplex vorhanden ist. Dies wird durch frischen Manihot, Cará (eine brasilian. Dioscoreacea) in roher Form u. dgl. erreicht. Als wirksamer Faktor wird dabei Riboflavin angenommen. (Folia clin. biol. [São Paulo] 13. 167—70. 1941. São Paulo, Med. School, Dep. of Physiol. [Orig.: engl.] R. K. MÜLLER. 4587

**J. C. Bauernfeind, A. L. Sotier und C. S. Boruff**, *Wachstumsstimulantien bei der mikrobiologischen Bestimmung von Riboflavin und Pantothensäure*. Durch Autoklavieren hergestellte wss. Extrakte von Trockenmagermilch, Lebermehl, Alfalfamehl, Fischmehl, Trockenschlempe u. Fleischstückechen zeigten bei der mikrobiol. Riboflavin (I)-Best. nach SNELL u. STRONG (C. 1939. II. 3137) nach Zusatz von Suspensionen der extrahierten Stoffe in Ggw. suboptimaler I-Mengen wachstumsstimulierende Wirkung. Diese konnte auch bei Zusatz einer Reihe bekannter definierter Stoffe erzielt werden, zahlreiche andere riefen sie nicht hervor. Ein Teil der stimulierenden Stoffe wirkte ebenso bei der mikrobiol. Pantothensäure(II)-Best. nach PENNINGTON, SNELL u. WILLIAMS (C. 1940. II. 3656) in Ggw. suboptimaler II-Mengen. Vff. schlagen vor, je nach Art des Materials zur Vermeidung einer Wachstumsstimulierung folgende Maßnahmen durchzuführen: Verwendung geklärter wss. Extrakte, Extraktion des getrockneten Materials mit Lipoidlösungsm. vor Herst. der autoklavierten Suspensionen, Verwendung photolyzierter Extrakte bei der I-Best. u. alkali- oder säurebehandelter Extrakte bei der II-Bestimmung. — 7 Literaturangaben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 666—71. 15/8. 1942. Peoria, Ill., Hiram Walker & Sons, Ltd.)  
PH. FRESSENIUS. 4587

**S. H. Rubin, E. De Ritter, R. L. Schuman und J. C. Bauernfeind**, *Bestimmung von Riboflavin in nur geringe Mengen davon enthaltenden Nahrungs- und Futtermitteln*. Bei der fluorometr. Riboflavin(I)-Best. nach HODSON u. NORRIS (C. 1940. I. 1920) in nur wenig I enthaltenden Lebens- u. Futtermitteln treten häufig Störungen durch mitgelöste Farbstoffe auf. Diese können nach Vorschlag der Vff. durch Einschaltung einer KMnO<sub>4</sub>-Behandlung in das Verf. ausgeschaltet werden. Die so erhaltenen Werte zeigen bessere Übereinstimmung mit dem mikrobiolog. Test als



nach Durchführung einer Adsorption an Florisil. Mit diesem Verf. erzielte Ergebnisse werden mitgeteilt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 136—40. März 1945. Nutley, N. J., Hoffmann-La Roche Incorp.) KRUSEN. 4587

**M. I. Wegner, A. R. Kemmerer und G. S. Fraps**, *Einige die mikrobiologische Riboflavinbestimmungsmethode beeinflussende Faktoren*. Bei  $pH$  11,0 der Photolyse unterworfenen, durch Autoklavieren von Weizenmehl in 0,1 n HCl hergestellte Extrakte steigern bei mikrobiol. Best. von Riboflavin (I) durch *Lactobacillus casei* die Säurebildung. Filtration der Extrakte vor der alkal. Photolyse durch eine Florisil-Säule aktiviert nicht. Durch Autoklavieren von Weizenmehl, Reis u. Weizenkleie in 0,1 n HCl bereitet, durch Filtration durch Florisil I-frei gemachte Extrakte enthalten ebenfalls eine die Säurebdg. durch *L. casei* stimulierende Substanz, die aber von dem durch alkal. Photolyse gebildeten Faktor verschied. ist. Behandlung der sauren Gesamtmehlauszüge mit *Takadiastase* u. *Papain* bei  $pH$  5,0 u. 37° beeinflusste die aktivierenden Faktoren nicht. (J. biol. Chemistry 144. 731 bis 735. Aug. 1942. Texas, Agricultural Exp. Station, Div. of Chem.)

K. MAIER. 4587

**Rudolf Abderhalden**, *Vitamine, Hormone, Fermente*. Zusammenfassende Angaben über Pellagraschutzstoff oder Nicotinsäureamid (Chemie, Physiologie, Best.-Methoden, Vork., Klinisches, Präpp.) u. Vitamin B<sub>6</sub> oder Adermin bzw. Pyridoxin (Chemie, Physiologie, Best.-Methoden, Einheiten, Vork.). (Med. Klin. 38. 301—03. 27/3. 1942. Halle/Saale.) SCHWAIBOLD. 4587

**P. Ellinger**, *Die Bildung von Nicotinamid aus Nicotinsäure durch Rattengewebe*. (Vgl. C. 1948. II. 502.) Es wurde die Fähigkeit der Nicotinamidbildung sowie der Nicotinamidmethochloridbildung (I) durch verschied. Organe von Ratten untersucht. Nur Nieren- u. Gehirngewebe vermögen Nicotinamid aus Ammoniumnicotinat zu bilden. Glutamin begünstigt die I aus Leber- u. Nicotinat, während Asparagin in dieser Hinsicht unwirksam ist. Zugabe von Methionin erhöht die I bei vorherigen niedrigen Ausbeuten. (Biochem. J. 40. XXXI—XXXII. 1946.)

SCHÜTTE. 4587

**J. A. Niemeyer**, *Freie und gebundene Nicotinsäure im Blut*. Da der Nicotinsäure (I)-Spiegel im Urin bei I-Mangelerkrankungen keine typ. Veränderungen zeigt, wird versucht, die I-Menge im Blut zu bestimmen. Die Meth. erstreckt sich auf die Best. von I in freier (als I oder I-Amid) u. gebundener Form (als I-Albuminverb.). In der nach ROGGEN (C. 1942. II. 1826) modifizierten Meth. wird I an Franconit KL adsorbiert u. durch gesätt. Barytlauge herausgewaschen. Nachst. werden die freien u. gebundenen I-Mengen (in %) in verschied. Blutproben angegeben: Pferd: 180, 140; Rind: 268, 332; Mann: 105, 230; Frau: 92, 72. Dem Blut zugefügte I wird vollständig als freie I gefunden. Vf. gibt als vorläufige Durchschnittsmenge bei n. Personen etwa 100 % freie u. 250 % gebundene I an. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 84—88. Febr. 1946. Utrecht, Univ., Labor. of physiol. Chem.)

KOCKERT. 4587

**J. Marche und F. Delbarre**, *Wirkung von Nicotinsäureamid und Nicotinsäure auf den Blutzucker des Menschen*. Beobachtungen an 18 Personen, denen 0,5 je Dosis oral bzw. parenteral Nicotinsäureamid (I) bzw. Nicotinsäure (II) verabreicht wurden; in Dosen von 50 mg besitzt I zweifellos eine blutzuckersenkende Wirkung. Sie ist von kurzer Dauer u. von vasomotor. Störungen begleitet. II führt zu einer stärkeren Senkung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 153—54. März 1943. Hôp. Foch, Centre de recherches.)

LANGECKER. 4587

**B. Connor Johnson, T. S. Hamilton und H. H. Mitchell**, *Die Ausscheidung von Nicotinsäure, Nicotinsäureamid, Nicotinursäure und N<sup>1</sup>-Methylnicotinsäureamid bei normalen Personen*. Bei den Verss. zeigte sich, daß über 94 % der gesamten Nicotinsäure u. ihrer Umwandlungsprodd. in Form von N<sup>1</sup>-Methylnicotinsäureamid im Harn auftreten. 1—1,5 % wurde als freie Säure u. 3,5 bis 4,5 % als Amid ausgeschieden. Weder im Harn noch im Schweiß konnte Nicotinursäure aufgefunden werden. Die Mengen an freier Säure u. ihrer Umwandlungsprodd. im Schweiß sind zu klein, als daß sie irgendeinen Einfl. zeigen könnten. (J. biol. Chemistry 159. 231—36. Juni 1945. Urbana, Ill., Univ., Div. of Animal Nutr.) BAERTICH. 4587

**Piero P. Foa und A. S. Glicksman**, *Über die Nicotinsäureausscheidung nach Verabreichung von Trigonellin*. Vf. untersuchen die Ausscheidung von Nicotinsäure (I) nach Verabreichung von 300 mg Trigonellin per os u. führten die Best. von I nicht nach der von MELNICK u. FIELD angegebenen Meth. (vgl. C. 1940. II. 2352), sondern auf mikrobiol. Wege durch. Während frühere Autoren eine Erhöhung der I im

Harn von ca. 130 % im Durchschnitt fanden, konnten Vff. diese Werte nicht reproduzieren. Es waren nur kleine Erhöhungen in den Werten von I im Harn feststellbar. (Arch. Biochemistry 11. 477—79. Nov. 1946. Chicago, Ill., Med. School, Dep. of Physiol. and Pharmacol.)  
BAERTICH. 4587

**Vernon H. Cheldelin und Robert R. Williams**, *Extraktion und Bestimmung von Nicotinsäure in tierischen und pflanzlichen Geweben*. Übersicht über den Stand der mit der Best. von Nicotinsäure (I) in tier. oder pflanzlichen Geweben zusammenhängenden Fragen. Aufschluß der Nahrungsstoffe mit Takadiastase u. Papain scheint I vollständig in Freiheit zu setzen. Die enzymat. Behandlung gibt bei Milch u. Fleisch dieselben I-Werte wie saure oder alkal. Extraktion. Bei Getreiden liefert die enzymat. Behandlung niedrigere I-Werte. Die Zunahme bei saurer Behandlung der Getreide oder ihrer Extrakte geht offenbar auf die Ggw. einiger Substanzen zurück, die nicht mit Trigonellin (II) ident. sind, das in I überführbar ist. Die Zunahme bei alkal. Behandlung geht wohl z. T. auf II, aber auch auf die von DANN u. HANDLER (C. 1942. I. 521) erwähnte Substanz zurück. Es ist nicht bekannt, ob das hypothet. I-Provitamin bereits ein Antipellagrafaktor ist. — 23 Literaturangaben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 671—75. 15/8. 1942. Summit, N. J.)  
PH. FRESENIUS. 4587

**B. Connor Johnson**, *Die mikrobiologische Bestimmung der Nicotinsäure, des Nicotinsäureamids und der Nicotinursäure*. Die vom Vf. ausgearbeitete Meth. beruht darauf, daß *Leuconostoc mesenteroides* zu seinem Wachstum nur Nicotinsäure, nicht aber Nicotinamid u. Nicotinursäure benötigt. (J. biol. Chemistry 159. 227—30. Juni 1945. Urbana, Ill., Univ., Div. of Animal Nutr.)  
BAERTICH. 4587

**E. C. Miller und C. A. Baumann**, *Weitere Untersuchungen über Xanthurensäureausscheidung*. Vff. konnten bisher beobachten, daß Ratten u. Mäuse, die eine Pyridoxinmangelnahrung erhielten, im Harn Xanthurensäure (I) ausschieden, wenn die tägliche Nahrung Tryptophan enthielt. Bei einer Verfütterung von 0,5 oder 3,0 g I wurden im Harn 16 % der Säure ausgeschieden. Nach einer intraperitonealen Injektion von l-Tryptophan schieden Pyridoxinmangelratten 12 bis 16 % als I im Harn aus; nach Verabreichung von Pyridoxin wurden nur 1 % ausgeschieden. Die Verfütterung von 3 mg I pro g Nahrung zeigte im Verlauf von 31 Tagen keinen Wachstumseffekt oder einen Einfl. auf die Lebensdauer. (J. biol. Chemistry 159. 173—83. Juni 1945. Madison, Wis., Univ., Dep. of Biochem.)  
BAERTICH. 4587

**Rudolf Abderhalden**, *Vitamine, Hormone, Fermente*. Pantothensäure: Zusammenfassende Angaben über Chemie, Physiologie, Best.-Methoden, Einheiten u. Vork. dieses Faktors. (Med. Klin. 38. 372—73. 17/4. 1942. Halle/Saale.)  
SCHWAIBOLD. 4587

**Eleanor Willerton und Hobart W. Cromwell**, *Mikrobiologische Bestimmung natürlicher Pantothensäure in Hefe und Leber. Einfluß der Clarase-Verdauung*. Durch 48std. Einw. von 1 g konz. Clarase (I) auf 0,5 g eines Hefe- oder Leberpräp. wird gebundene Pantothensäure (II) freigesetzt u. läßt sich quantitativ mit *Lactobacillus casei* bestimmen. Man erhält höhere Werte als ohne oder mit roher I u. eine gute Übereinstimmung mit den durch Kückentest gefundenen Zahlen. Ist allerdings in der Probe nur wenig II enthalten, so machen sich die bei der enzymat. Verdauung entstehenden Hemmstoffe störend bemerkbar u. müssen jeweils analyt. eliminiert werden. Trockenhefe enthält 137—321  $\gamma$  II/g, Leberextrakt 198—565 konz. I selbst 16—27. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 603—04. 15/7. 1942. North Chicago, Ill., Abbott Labor., Bact. Res. Dep.)  
DRESSLER. 4587

**Esmond E. Snell, Robert E. Eakin und Roger J. Williams**, *Ein quantitativer Test für Biotin und Beobachtungen über Vorkommen und Eigenschaften*. Die Wachstumsgeschwindigkeit von FLEISCHMANN-Hefe in Ggw. von Vitamin B<sub>6</sub> u.  $\beta$ -Alanin wurde in Abhängigkeit von der Konz. an reinem Biotin (I) u. von rohen Leberpräp. untersucht. Aus der weitgehenden Übereinstimmung des Verlaufes der erhaltenen Kurven ergibt sich, daß durch diesen Test I quantitativ erfaßt wird. Mit Hilfe dieser Meth. untersuchen Vff. den I-Geh. wss. Extrakte von Leber, Eigelb, Eiweiß, Melassen, Molke, Beacon-Hundefutter, Casein, Kartoffeln u. fanden, daß autolytierte Leber mehr I enthält als nicht autolytierte, während der I-Geh. des Eigelbes nach der Autolyse nicht höher gefunden wurde. Vff. untersuchten den zeitlichen Verlauf der Inaktivierung von I u. von Leberextrakten durch salpetrige Säure u. stellten fest, daß die Inaktivierungsgeschwindigkeit etwa der Abbaugeschwindigkeit von  $\alpha$ -Aminosäuren entspricht. (J. Amer. chem. Soc. 62. 175—78. Jan. 1940. Austin, Texas, Univ., Dep. of Chem. and Chem. Engineering.)  
S. BRANDT. 4587



**H. Møllgaard** (unter Mitarbeit von K. Lorenzen, I. G. Hansen und P. E. Christensen), *Über Phytinsäure, ihre Bedeutung beim Stoffwechsel und ihre enzymatische Spaltung bei mit Calcium ergänztem Brot*. Besprechung der physiol. Bedeutung u. des Vork. in Cerealien u. Samen von *Phytinsäure* (I) u. *Phytase* (II) (Tabelle). Nach Verss. mit potentiometr. Titration fällt bei pH 3,7 eine Ca-Verb. von I mit Ca : P = 1:1,25, wahrscheinlich Pentacalciumphytinat. Durch Ggw. von Oxysäuren wird die Fällung dieses Ca-Salzes stark nach der alkal. Seite verschoben. Hinweis auf die Bedeutung der pH-Werte im Magen u. Darm für die Ca-Resorption u. Angaben über die Werte im Magen u. in verschied. Darmabschnitten des Schweines. Die Vorgänge bei der Resorption von Ca, P u. Fe u. die Wrkg. von I u. gewissen Oxysäuren werden erörtert (tabellar. Zusammenstellung der Ergebnisse von Verss. bei Schweinen bzgl. rachitogener Wrkg. der I, sowie der günstigen Wrkg. von Oxysäuren u. Vitamin D). Die Notwendigkeit der Steigerung der Ca-, P- u. Fe-Resorption bei der üblichen Ernährung des Menschen wird dargelegt (Angaben über Ca-Gehh. in dän. Lebensmitteln u. zahlreichen Brotsorten aus Mehl mit Ca-Anreicherung). Es wurde festgestellt, daß in Ggw. von Weinsäure die I-Spaltung durch Acidität (Optimum pH 5,3—5,9), W. u. Temp. günstig beeinflußt werden kann. Eingehende Angaben werden über die Wrkg. der Teiggärung u. des Backens auf I (80—85%ig. Spaltung, Unters. von 30 Brotsorten) u. das Entstehen verschied. P-Fractionen gemacht. (Biochem. J. 40. 589—603. 1946. Kopenhagen, Agricult. Exp. Stat., Physiol. Labor. and Central Labor. of the Co-operative Bakeries.)

SCHWAIBOLD. 4587

**Rudolf Abderhalden**, *Vitamine, Hormone, Fermente*. Zusammenfassende Angaben über p-Aminobenzoesäure (Antagonist der Sulfonamide): Chemie u. Physiologie. (Med. Klin. 38. 396—97. 24/4. 1942. Halle/Saale.) SCHWAIBOLD. 4587

**John R. Totter, Virginia Mims und Paul L. Day**, *Weitere Untersuchungen über die Beziehung zwischen Xanthopterin, Folsäure und Vitamin M. Xanthopterin* (I) übte bei Affen, die an *Vitamin M*-Mangel litten, sowohl heilende wie propylakt. Wrkg. auf die Cytopenie aus. Bei der Best. von I in Leber erschien es unwahrscheinlich, daß die gesamte *Vitamin M*-Aktivität nur dem I zugeschrieben werden sollte, u. es wurde vermutet, daß *Folsäure* ein weiterer Faktor sei. In Verss., bei denen *Ratten-, Kücken- u. Affenlebern* nach der Vorschrift von WRIGHT und WELCH (C. 1944. I. 1194.) mit Hefe, I oder beiden behandelt wurden, stellte sich heraus, daß unter diesen Bedingungen *Folsäure* aus I gebildet wird, im Falle der Kückenleber jedoch nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Hefe. (Science [New York] 100. 223—25. 8/9. 1944. Univ. of Arkansas, School of Med.) LOCH. 4587

**John Emerson Davis**, *Über den Wirkungsmechanismus von Folsäure und Leberextrakt bei der Behandlung von Anämie*. Wie an Hunden, welche durch Verfütterung von Cholin u. Injektionen von 3 mg Acetylcholin, 2mal täglich, anäm. gemacht waren, gezeigt werden konnte, besteht der Wirkungsmechanismus von *Folsäure* (I) u. Leberextrakten auf die Anämie in einer Aktivitätserhöhung bzw. Neubldg. von *Cholinesterase* im Körper. Bei Incubation mit Serum bewirkt I u. Leberextrakt eine Aktivitätssteigerung der Cholinesterase, beim Menschen ist sie nach oraler Gabe von I deutlich erhöht. (Science [New York] 104. 37—38. 12/7. 1946. Little Rock, Ark. Univ., Dep. of Physiol. and Pharmacol.) WOLFGANG ALBRECHT. 4587

**W. Jacobson und Delia M. Simpson**, *Die Fluoreszenzspektren der Pterine und die Möglichkeit ihrer Verwendung zur Aufklärung des Antiperniciosafaktors*. 1. Mitt. *Xanthopterin* (I), *Leucopterin* (II) u. andere Pterine zeigen beim Bestrahlen mit UV-Licht eine intensive Fluoreszenz. Die argentaffinen Zellen im Epithel von Magen u. Darm, die mit der Bldg. des *Antiperniciosafaktors* (III) in Verb. gebracht werden, u. Leberextrakte mit III-Aktivität fluoreszieren unter den gleichen Bedingungen ebenfalls. Die Fluoreszenzspektren von I u. II wurden untersucht u. mit denjenigen von Extrakten aus argentaffinen Zellen der Magen- u. Darmmucosa verglichen. Chem. Verh., UV-Absorption u. Fluoreszenzspektr. sprechen für die Ggw. von I. wahrscheinlich auch von oxydativ aus I entstandenem II, möglicherweise als Bestandteil eines Komplexes in den argentaffinen Zellen. (Biochem. J. 40. 3—9. 1946. Cambridge, Strangeways Res. Labor., and Univ., Dep. of Physical Chem.) K. MAIER. 4587

**W. Jacobson und Delia M. Simpson**, *Die Fluoreszenzspektren der Pterine und die Möglichkeit ihrer Verwendung zur Aufklärung des Antiperniciosafaktors*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die Fluoreszenzspektren von 18 Handels- u. exp. Leberextrakten, sowie von Extrakten aus argentaffinen Zellen u. der Mucosa des Magens u. Dünndarms, die alle gegen perniciose Anämie wirksam waren, untersucht.

Unter Berücksichtigung der *Riboflavin*-Fluoreszenz wurde gefunden, daß möglicherweise *Leucopectin* (I) oder ein nahe verwandtes Pterin in der Hauptsache für die Fluoreszenz verantwortlich ist. Spezif. Intensität der charakterist. Fluoreszenz u. hämatopoi.et. Wirksamkeit der Präpp. gingen einander parallel, d. h. beide Eigg. beruhen anscheinend auf der gleichen Substanz, dem *Antiperniciosafaktor* (II), der hiernach wahrscheinlich im Mol. I oder ein ähnliches Pterin gebunden enthält. Bei Verss. zur II-Isolierung kann die Fluoreszenzintensität im 4650 u. 5220 Å-Bereich zur Best. der hämopoi. et. Aktivität, unter der Voraussetzung, daß bei der Anreicherung keine Spaltung der aktiven Mol. eintritt, herangezogen werden. (Biochem. J. 40. 9—14. 1946.) K. MAIER. 4587

**Rudolf Aberhalden**, *Vitamine, Hormone, Fermente*. Zusammenfassende Angaben über Vitamin C (*l*-Ascorbinsäure): Chemie, Physiologie, Best.-Methoden, Einheiten, Vork., Klinisches, Präpp.). (Med. Klin. 38. 345—48. 10/4. 1942. Halle/Saale.) SCHWABOLD. 4587

**P. V. Krishnamurthy** und **K. V. Giri**, *Untersuchungen über die Oxydation von Vitamin C*. 2. Mitt. *Einfluß verschiedener in pflanzlichen und tierischen Geweben vorkommender Substanzen auf die katalytische Oxydation von Vitamin C*. (1. vgl. C. 1946. II. 619.) Vff. untersuchen 58 Substanzen auf ihren hemmenden Einfl. bei der katalyt. Oxydation von Vitamin C (I) mit  $\text{Cu}^{2+}$  nach kurzer Einw. der Rk.-Lsgg. aufeinander, indem sie mit Indophenol titrieren. Die Konz. der einzelnen Substanzen beträgt, falls nicht bes. erwähnt, mol./50, der Prozentsatz der Hemmung steht in Klammern: Ameisensäure (0), Benzolsäure (0), Oxalsäure (82), Bernstein-säure (0), Maleinsäure (11), Fumarsäure (11), mol./75 Phthalsäure (0), 0,3 % Nicotinsäure (0), Zimtsäure (0), A. (0), Glykol (0), Glycerin (0), Phenol (0), Katechin (0), Resorcin (0), Hydrochinon (0), Pyrogallol (34), Phloroglucin (0), 0,01 %  $\alpha$ -Naphthol (0), 0,02 %  $\beta$ -Naphthol (0), 0,01 % Xanthydrol (0), Wein- (41), Citronen- (36), Milch- (10), Malon- (23), Äpfel- (25), Salicyl- (0), Tannin- (41), Gallussäure (0), Harnstoff (0), Glycin (13), Creatin (0), Alanin (20), Asparagin (36), 0,5 % Histamin (30), Valin (23), 0,5 % Guanidincarboxylat (17), Asparaginsäure (25), Cholinchlorid (19), 0,5 % Xanthin (80), 0,1 % Coffein (0), 0,0012 % Uronsäure (75), 0,06 % Theophyllin (92), 0,2 % Hippursäure (11), Antipyrin (83), Acetanilid (0), Semicarbazidhydrochlorid (0), mol./75 Veronal (0), Creatinin (96), 0,5 % Digitalis (0), 0,5 % Strophanthin (0), 0,5 % Saponin (21), 0,5 % Eieralbumin (84), 0,5 % Glykogen (0), 0,2 % Eierlecithin (31), Fructose (0), 0,5 % Pepton (37), 0,1 % Tyrosin (0). Vff. nehmen dreierlei Rk.-Möglichkeiten an: 1) Komplexbldg. der Substanz (Säure) mit  $\text{Cu}^{2+}$  u. Unterbindung der katalyt. Wrkg., 2) die Substanz reagiert als Wasserstoffdonator, wobei I zu Dehydroascorbinsäure red. wird u. dieser Vorgang schneller als die Oxydation verläuft, 3) die Substanz bildet mit I einen instabilen, schlecht oxydierbaren Komplex. (J. Indian chem. Soc. 18. 191—95. April 1941. Vizagapatam, Andhra Med. Coll.) LENSCHAU. 4587

**P. V. Krishnamurthy**, *Untersuchungen über die Oxydation von Vitamin C*. 3. Mitt. *Verzögerung der Vitamin C-Oxydation durch Oxalsäure*. (2. vgl. vorst. Ref.) Bei der Erforschung der hemmenden Wrkg. von Oxalsäure (I) auf die Oxydation von Vitamin C (II) untersucht Vf. die nicht katalysierte II-Oxydation, die durch  $\text{Cu}^{2+}$  u.  $\text{Fe}^{2+}$  katalysierte II-Oxydation u. die durch Ascorbinsäureoxydase katalysierte II-Oxydation. In jedem Fall wird die Rk.-Lsg. mit 2,6-Dichlorphenol-indophenol titriert. In allen 3 Versuchsreihen verzögert I die II-Oxydation. Vf. nimmt wegen der starken Neigung der I zur Komplexbldg. folgende Rk.-Gleichung zur Erklärung der Oxydationshemmung an:  $2\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ . (J. Indian chem. Soc. 18. 201—08. April 1941.) LENSCHAU. 4587

**Baidyanath Ghosh**, *Untersuchung der Ascorbinsäuresynthese durch Tiere in vivo*. Der Geh. des Harns von Ratten an *Ascorbinsäure* (I) wird erhöht, wenn den Tieren vorher oral 20 mg Chloreton verabreicht oder wenn sie 2 Std. unter Ae.-Narkose gesetzt wurden. Intraperitoneal injiziertes *Pyruvat* (II) erhöht bei n. u. vorbehandelten (Chloreton oder Ae.) Tieren zusätzlich den I-Geh. im Harn. Die Steigerung erstreckt sich auch auf den I-Geh. in Leber u. Niere. Aus den Verss. geht hervor, daß die unter dem Einfl. von Narkoticis hervorgerufene I-Synth. nicht in einem bevorzugten Organ vorstatten geht, u. daß II eine wichtige Vorstufe für I darstellt. Bei Kaninchen u. Meerschweinchen fand unter den obigen Bedingungen keine Erhöhung der I-Werte statt. (J. Indian chem. Soc. 23. 99—102. März 1946. Calcutta, Univ., Coll. of Science, Appl. Chem. Dep.) LOCH. 4587



Lorenzo Cioglia und Giovanni Fradà, *Ascorbinsäure und Kontrahierbarkeit der Milz*. — C. 1939. I. 2448. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 40—41. Jan. 1938. Palermo, Univ., Ist. di Fisiol.) R. K. MÜLLER. 4587

Antoinette Pirie, *Ascorbinsäuregehalt der Cornea*. Die Cornea von Rinder- u. Kaninchenaugen enthält viel *Ascorbinsäure* (I) (31 mg bzw. 55 mg/100 g Gewebe). Während der I-Geh. des Stromas (Kaninchen) mit 25 mg/100 g auf etwa gleicher Höhe liegt wie der der wss. Fl. (32 mg/100 g), enthält das Epithel der Cornea im Mittel etwa 118 mg/100 g. Ähnlich verhalten sich die entspr. Werte beim Rind. Es ist wahrscheinlich, daß I vom Ciliarkörper her in die wss. Fl. gelangt (vgl. FRIEDENWALD u. Mitarbeiter, Arch. Ophthalmol. [New York] 29. [1943.] 535). Die wss. Fl. kann also als I-Quelle für die Cornea angesehen werden. Es wird dann leicht verständlich, daß das Endothel der Cornea für I permeabel ist u. das Epithel mehr enthält als das Stroma. Bei verringerter I-Konz. in der wss. Fl. wird der I-Geh. des Epithels nicht vermindert, dgl. nicht durch Waschen mit RINGER-Lösung. Das Endothel dagegen scheint in beiden Richtungen für I etwas permeabel zu sein. Faßt man alle Ergebnisse zusammen, so ist es wahrscheinlich, daß die Epithelzellen die I zwar speichern können, sie dürften aber nicht die Quelle für die I im Stroma u. in der wss. Fl. sein. Verletzung der Cornea mit  $\beta$ . $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid bewirkt Abnahme des I-Gehalts. In einem Fall grauen Stars wurde ebenfalls eine Verminderung der I in der Cornea festgestellt. (Biochem. J. 40. 96—100. 1946. Oxford, Nuffield Labor. of Ophthalmol.) HANS THIELE. 4587

V. Bena-Median, *Die Ascorbinsäure in frischer Kuhmilch*. Bei gleichen Ernährungs- u. Arbeitsbedingungen zeigt der Geh. an *Ascorbinsäure* (I) in Kuhmilch starke Schwankungen, die auf die Zersetzlichkeit der I u. die Bldg. von Verb. der I mit Proteinen oder Aminosäuren (*Ascorbigen*) zurückgeführt werden; je nach deren Wiederzersetzung im Verhältnis zur Analysezeit werden verschied. Geh. beobachtet. Die Ernährung ist, solange sie n. u. genügend ist, ohne wesentlichen Einfl. auf die den I-Geh. der Milch bedingenden Synthese. (Rev. Stiint., V. Adamachi“ 31. 265—68. 1945. Sep. Cluj, Univ., Labor. de Chim. anorg.) R. K. MÜLLER. 4587

Johann Gergely, *Kernvariationsstatistische Untersuchungen an den Nebennieren bei experim. Skorbut*. Bei der Unters. der Organe von 4 n. u. 12 skorbut. Meerschweinchen mit dem kernvariationsstatist. Verf. von JACOBY wurde festgestellt, daß die Kern-Voll. im Organ kranker Tiere sowohl in der Rinde als auch im Mark erhöht sind. Aus der Veränderung der Kernvariationskurve konnte geschlossen werden, daß dies auf eine Schwellung zurückzuführen ist. Die Nebennierenvergrößerung bei Skorbuttieren ist demnach keine Hypertrophie, sondern eine Schwellung, die mit Nebenniereninsuffizienz einhergeht u. eine Folge der durch Stoffwechselstörungen bei C-Avitaminose bedingten Toxikose ist. (Vitamine u. Hormone 4. 367—74. 1943. Budapest, Hauptstadt. St. Johannis Krankenhaus, Pathol. Abt.) SCHWAIBOLD. 4587

I. Manta und E. Maffei, *Über die Bestimmung der Ascorbinsäure im Urin*. Vff. stellen fest, daß die Best. der *Ascorbinsäure* (I) im Urin mit Kaliumbiodat in Ggw. von KJ nach vorhergehender Enteiweißung mit Pb-Acetat höhere Werte liefert als die Meth. mit 2.6-Dichlorphenolindophenol, was sich durch die unvollständige Entfernung der Reduktone bei der Enteiweißung erklären läßt. Vff. empfehlen jedoch, bei Anwendung der Meth. TILLMANNS die Titration der I-Standard-Lsg. mit Kaliumhydrogenjodat vorzunehmen. (Ardealul Med. 4. 528—29. 1944. Sep. Cluj-Sibiu, Inst. Biochimie.) H. ROTH. 4587

Walter L. Nelson und G. Fred Somers, *Bestimmung von Ascorbinsäure. Anwendung der Indophenol-Xylol-Extraktionsmethode zur Bestimmung bei vielen Proben von Tomaten und Tomatensaft*. Der nach MORELL (C. 1942. II. 1028) mit HPO<sub>3</sub> gewonnene u. filtrierte Extrakt (1—10 ml je nach *Ascorbinsäure* [I]-Geh.) wird mit 2 ml Acetatlösung (500 g Na-Acetat zu 1 Liter lösen, 1 Liter Eisessig zugeben) u. sofort mit 5 ml Farbstofflsg. (40 mg 2.6-Dichlorphenolindophenol in 100 ml W. lösen, kalt lagern, 15 ml davon auf 100 ml verdünnen) versetzt, 15 Sek. geschüttelt, mit 15 ml Xylol (zur Entfernung oxydierender Stoffe in Glas redestilliert) versetzt u. erneut 15 Sek. kräftig geschüttelt. Die Xylolschicht wird durch Watte mittels Vakuum in ein Colorimeterröhrchen gesaugt u. mit Filter 520 oder 515 gemessen. Der Leerwert soll eine Transmission von 30% haben; im Bereich bis zu 90% folgt die Lichttransmission dem BEERSchen Gesetz. Auswertung mittels Eich-

kurve. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 754—56. Dez. 1945. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., School of Nutr.; US Dep. of Agric., US Plant, Soil and Nutr. Labor.)

KRUSEN. 4587

**Aubrey P. Stewart jr. und Paul F. Sharp**, *Bestimmung von Vitamin C in Gegenwart von störenden reduzierenden Substanzen. Selektive Oxydation-Reduktionsmethode.* Bei der Best. von Vitamin C (I) in Milch u. Milchprodd. werden 100 ml Fl. zur Oxydation von I mit 0,1 ml eines Gurkensaftkonzentrates versetzt. Hierdurch wird I oxydiert. Nach 10 Min. werden 10 ml der Fl. zu 25 ml 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben u. weitere 10 ml mit 1 ml einer Suspension von *Escherichia coli* zur Reduktion der gebildeten Dehydroascorbinsäure 25 Min. im Wasserbad von 35° gehalten. Beide Proben werden mit einer Lsg. von 0,135 g 2,6-Dichlorphenolindophenol-Na in 1 Liter titriert. Die Differenz ergibt den wahren I-Geh. in der untersuchten Substanz. Aktivitätsprüfungen des Gurkensaftkonzentrates u. der Bakteriensuspension werden beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 373—76. Juni 1945. San Francisco, Calif., Golden State Comp. Ltd.)

KRUSEN. 4587

**M. L. Isaacs**, *Colorimetrische Bestimmung von Vitamin C.* Vitamin C (I) wird colorimetr. auf Grund der Rk. mit Silicomolybdänsäure bestimmt. Das Reagens wird aus 2 g Ammoniummolybdat/50 ml W. (55°) + 10 ml einer 1%ig. frisch bereiteten Lsg. von Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O + 5 ml Eisessig u. Auffüllen auf 100 ml hergestellt. Es ist unbegrenzt haltbar. Die I-Best. erfolgt in mit 5%ig. Essigsäure hergestellten Extrakten von Früchten u. Gemüse mit niedrigem Geh. an anderen reduzierenden Stoffen. Fe<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Cystein, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> u. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> red. das Reagens auch. Die Best. erfolgt entweder in einem einfachen Colorimeter mit Vgl.-Lsgg. oder photoelektr. mit einem Rotfilter. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 948—49. 15/12. 1942. New York, N. Y., Columbia Univ., De Lamar Inst. of Public Health.)

PH. FRESSENIUS. 4587

**J. D. Ponting**, *Extraktion von Ascorbinsäure aus Pflanzenmaterial.* Zur Best. von Ascorbinsäure (I) nach LOEFFLER u. PONTING (Ind. Eng. Chem., analyt. Edit. 14. [1942.] 846.) versucht Vf. durch Zusatz von 13 Säuren I zu stabilisieren. Nur 0,3%ig. Oxalsäure u. 1%ig. Metaphosphorsäure sind (auch in Ggw. von Cu-Ionen) verwendbar. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 389—91. 15/6. 1943. Albany, Calif., U. S. Dep. of Agric., Bureau of Agric. and Ind. Chem., Western Regional Res. Labor.)

MOSLE. 4587

**Christopher Carruthers**, *Eine verbesserte photometrische Methode für Ascorbinsäure.* Vf. beschreibt eine verbesserte mikrophotometr. Meth. für Ascorbinsäure, die auf der Differenzmessung der Umwandlung von 2,6-Dichlorphenolindophenol vor u. nach der Red. beruht. Die Red. wird bei p<sub>H</sub> 2,5—2,7 ausgeführt, die Umwandlung bei 6,5—6,6 gemessen. Interferenz, die durch andere reduzierende Substanzen, wie Gluthathion u. Cystein, hervorgerufen wird, kann durch Zugabe von Mercurichlorid weitgehend ausgeschlossen werden. Die Werte von Ascorbinsäure können einer Umwandlungs-Konz.-Kurve entnommen werden. — 5 Tabellen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 826—28. 15/10. 1942. St. Louis, Mo., Barnard, Free Skin and Cancer Hosp., Res. Dep.)

KIESSIG. 4587

**P. B. Müller**, *Zur Bestimmung des Vitamin C in pflanzlichem Material mittels Dichlorphenolindophenol.* Nach Diskussion der wichtigsten oxydimetr. Verff. zur Ascorbinsäure (I)-Best. beschreibt Vf. ein neues Verf. unter Verwendung von Ascorbinsäureoxydase (II). Dazu wird in einem aliquoten Anteil des mittels Mixerät erhaltenen Extraktes der gesamte Red.-Wert mit Dichlorphenolindophenol (III) ermittelt. In einem weiteren Anteil best. man die nach Oxydation der I mit II verbleibenden unspezif. reduzierenden Substanzen. (r. S.). Die Differenz ergibt die präformierte I. Ein weiterer Teil des Extraktes wird zur Red. der Dehydroascorbinsäure (IV) zu I mit H<sub>2</sub>S behandelt, der H<sub>2</sub>S verjagt u. in einem Teil der Lsg. mit III die Summe von präformierter I u. IV u. die r. S. erfaßt. Im anderen Teil der Lsg. best. man nach Einw. von II mit III die präformierten u. die durch Einw. von H<sub>2</sub>S entstandenen r. S. Die Differenz beider Werte ergibt den aus der Summe von präformierter I u. IV bestehenden Gesamt-I-Wert. Die Genauigkeit der Meth., die ausführlich beschrieben wird, liegt bei absol. ± 0,5 mg% I. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 36. 189—205. 1945. F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G.)

KRUSEN. 4587

**B. B. Lloyd, H. M. Sinclair und G. R. Webster**, *Die Bestimmung der Ascorbinsäure für klinische Zwecke nach der Hydrazinmethode.* ROE u. KUETHER (C. 1944. I. 1398) bestimmten die Ascorbinsäure (I) in Blut u. Urin durch colorimetr. Messung des Dinitrophenylhydrazin-Deriv. nach Oxydierung. Dabei wird auch etwas De-



*hydroascorbinsäure* (II) u. *2.3-Diketogulonsäure* (III) erfaßt, während Glucose u. Pyruvat nicht stören. Ein wesentlicher Vorteil der Meth. ist die Möglichkeit, auch in älteren Proben nach etwaiger Oxydation den I-Geh. noch best. zu können. Vff. führen 8000 Bestimmungen in Urin, Gesamtblut sowie Blutplasma (P), Leukocyten (L) u. Erythrocyten (E) durch. Ein Vgl. der nach der Indophenolmeth. (I. M.) u. der nach der Hydrazinmeth. (H. M.) erhaltenen Werte ergab für P (611 Proben)  $0,570 \pm 0,016$  mg/100 ml nach der I. M. u.  $0,741 \pm 0,018$  mg/100 ml nach der H. M. (Entweder zu niedrige Werte nach der I. M. infolge vorhergegangener Oxydation oder zu hohe Werte nach der H. M. infolge miterfaßten II u. III). Der I-Geh. des P scheint stark von der unmittelbar vorhergegangenen I-Aufnahme abzuhängen, während der I-Geh. der L-Schicht des zentrifugierten Blutes davon ziemlich unabhängig u. daher für klin. Zwecke besser geeignet ist. Die Best. nach der I. M. ist hierfür weniger geeignet, da schon Spuren von Hämoglobin die I während der Fällung der Proteine mit  $\text{HPO}_3$  oxydieren können. Daher ergeben sich bei der Best. nach der I. M. wesentlich niedrigere Werte ( $5,82 \pm 0,33$  mg/100 g) als nach der H. M. ( $11,15 \pm 0,39$  mg/100 g) (89 Proben). Die I. M. ist außerdem zur I-Best. im Gesamtblut u. in E. nur unter sehr sorgfältigen Vorsichtsmaßnahmen brauchbar, wohingegen die H. M. sehr gut geeignet ist. In 710 Proben wurde im Gesamtblut sowie in P, L u. E die I-Best. nach dieser Meth. durchgeführt. Während für das Gesamtblut ein Wert von  $0,755 \pm 0,014$  mg/100 ml gefunden wurde, errechneten sich aus den 3 Fraktionen  $0,736 \pm 0,012$  mg. (Biochem. J. 39. XVII—XVIII. 1945.)

HANS THIELE. 4587

**Rudolf Aberhalden**, *Vitamine, Hormone, Fermente*. Zusammenfassende Angaben über Vitamin A: Eigg., Chemie, Physiologie, Best.-Methoden, Einheiten, Vork., Klinisches, Präparate. (Med. Klin. 38. 107—09. 30/1. 1942.)

SCHWAIBOLD. 4587

**Harry J. Deuel jr., Emily R. Meserve, A. Sandoval und L. Zechmeister**, *Stereochemische Konfiguration und Provitamin A-Wirksamkeit*. 5. Mitt. *Neokryptoxanthin A*. (4. vgl. C. 1946. II. 1199.) Auf Beobachtungen über das Vork. von verschied. Isomeren (Neokryptoxanthin A, B, W) wird hingewiesen. Zur Best. der biol. Wirksamkeit der reinen A-Form wurde diese aus Extrakten von *Diospyros Kaki L.* durch wiederholte chromatograph. Trennung isoliert. Die Arbeitsweise wird beschrieben. Die Verb. zeigt in Bzl. ein hauptsächlich Maximum bei  $458 \mu$ , die Gesamt-trans-Form ein solches bei  $464 \mu$  u. das durch Jod katalysierte stereoisomere Gemisch ein solches bei  $461 \mu$ . Die im biol. Vers. mit Ratten festgestellte Provitamin A-Wirksamkeit von Neokryptoxanthin A war 71 % derjenigen von Gesamt-trans-Kryptoxanthin oder 42 % derjenigen von Gesamt-trans- $\beta$ -Carotin. (Arch. Biochemistry 10. 491—96. 1946. Los Angeles, Univ., School of Med., Dep. of Biochem. and Nutr.)

SCHWAIBOLD. 4587

**Harry J. Deuel jr., Emily R. Meserve, Cornelia H. Johnston, A. Polgar und L. Zechmeister**, *Wiederholungsuntersuchung der relativen Provitamin A-Wirkungen von Kryptoxanthin und  $\beta$ -Carotin*. (Vgl. Arch. Biochemistry 5. [1944.] 107, 365; 6 [1945.] 157; C. 1946. II. 1199.) In zwei unabhängigen Vers.-Reihen wurde an 135 Ratten das Verhältnis der Provitamin A-Wrkgg. von  $\beta$ -Carotin: Kryptoxanthin erneut untersucht u. die Werte 100:54 u. 100:59 gefunden. Die Beobachtungsdaten wurden tabelliert. (Arch. Biochemistry 7. 447—50. Juni/Aug. 1945. Los Angeles, Univ. of Southern California; Pasadena, Calif., California Inst. of Technol.)

LINDENBERG. 4587

**L. M. Dzialoszynski, E. M. Mystkowski und C. P. Stewart**, *Die Art des Vorkommens von Carotin und Vitamin A im menschlichen Blutplasma*. Durch Prüfung der Extrahierbarkeit von Carotin u. Vitamin A aus mit Citrat versetztem Plasma bzw. koll. wss. Lsgg. wird angenommen, daß Carotin u. Vitamin A im Plasma in Form eines Protein-komplexes vorliegt, u. zwar sollen beide an Albumin gebunden sein. Es wurden Extraktionen mit Ae. bei verschied. pH-Werten, in Ggw. von Gallensäuren, bei Zusatz von A., nach Ausfrieren, nach Behandlung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  sowie in Mischung von Plasma u. wss. koll. Lsgg. durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß die Extrahierbarkeit bei Denaturierung des Proteins ansteigt, während die angenommene Carotin- bzw. Vitamin A-Albumin-Komplexverbindung (I) beim Ausfällen ohne Denaturierung erhalten bleibt. Auch durch Analogieschluß wird auf eine I geschlossen; ein Bilirubin-Albuminverbindung ist bekannt. (Biochem. J. 39. 63—69. 1945. Edinburgh, Royal Infirmary, Clinical Labor., and Polish School of Med.)

SCHÜTTE. 4587

**Mary C. A. Cross**, *Die Beziehung zwischen dem Gewicht von jungen Vitamin A-Mangel-Ratten und der Anstieg des Gewichtes nach  $\beta$ -Carotingabe.* Es konnte keine Beziehung zwischen dem Anstieg des Körpergewichtes und Verabreichung von  $\beta$ -Carotin beobachtet werden bei Ratten, die vorher mit einer Vitamin A-Mangeldiät gefüttert wurden. (Biochem. J. 39. 113—15. 1945.)  
SCHÜTTE. 4587

**T. Moore und Y. L. Wang**, *A-Hypervitaminose.* Durch orale Gabe von massiven Dosen Vitamin A (I) (krist. I-Acetat oder Heilbuttlebertran) wurde bei Ratten eine A-Hypervitaminose erzeugt. Bes. bei jungen Tieren traten sehr charakterist. Knochenbrüche sowie innere u. äußere Hämorrhagien auf. Diese Symptome zeigten eine gewisse Ähnlichkeit mit denen des humanen oder experimentellen Skorbutis, obgleich Vf. keinen Antagonismus zwischen Ascorbinsäure (II) u. I sowie keinen Einfl. des I auf den n. II-Stoffwechsel bei den hypervitaminot. Ratten beobachten konnten. II, 1 mg Calciferol sowie der Vitamin B-Komplex schützten nicht vor der Hypervitaminose. Uterusblutungen, wie sie HARTWELL (Biochem. J. 21. [1927.] 1076) schon bei trächtigen Ratten nachgewiesen hatte, konnten nach massiven Gaben von Dorsch- bzw. Heilbuttlebertran oder I-Acetat ebenfalls beobachtet werden u. können als bes. Manifestation der allg. Neigung zu Blutungen angesehen werden. (Biochem. J. 39. 222—28. 1945. Cambridge, Univ., Dunn, Nutr. Labor. and Med. Res. Council.)  
HANS THIELE. 4587

**T. K. With**, *Mikromethode zur Bestimmung von Vitamin A in Leberproben (durch Punktion gewonnen) des Menschen oder größerer Tiere.* Die Vitamin A (I)-Best. (CARR-PRICE-Rk.) in kleinsten durch Punktion gewonnenen Leberproben bietet die Möglichkeit, die Speicherung von I u. Carotinoiden in der Leber sehr gut zu verfolgen. Nach der wie üblich durchgeführten Verseifung u. Extrahierung (WITH, 1940) wird mit 3 ml 5%ig. alkoh. KOH erhitzt u. bis zur Lsg. geschüttelt. Die Lsg. wird quantitativ in einen Scheidetrichter überführt u. 3mal mit peroxydfreiem Ae. extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden wie üblich gewaschen u. zwecks Trocknung durch eine feste gepreßte Schicht Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (wasserfrei) gesaugt. Das Sulfat wird 2 mal mit 5 ml Ae. gewaschen, der Ae. dann in Ggw. von N<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> im Vakuum verdampft. Der Rückstand wird in 1 ml frisch dest. CHCl<sub>3</sub> gelöst, quantitativ in einen 10 ml-Meßzylinder mit Glasstopfen übergeführt u. auf 2,5 ml aufgefüllt. Diese CHCl<sub>3</sub>-Lsg. dient dann zur Ausführung der CARR-PRICE-Reaktion. Die colorimetr. Messung erfolgt im PULFRICH-Photometer unter Verwendung von Kleinküvetten. (Biochem. J. 40. 249—52. 1946. Copenhagen, Righospital, Med. Dep. A.)  
HANS THIELE. 4587

**Rudolf Abderhalden**, *Vitamine, Hormone, Fermente.* Vitamin D (Calciferol): Zusammenfassende Angaben über Chemie, Physiologie, Best.-Methoden, Einheiten, Vork., Klinisches u. Präpp. dieses Vitamins. (Med. Klin. 38. 134—35. 6/2. 1942.)  
SCHWAIBOLD. 4587

**Elaine R. Weeber**, *Der Vitamin D-Gehalt einiger neuseeländischer Fischöle.* Vf. untersuchte den Vitamin D (I)-Geh. dreier neuseeländ. Fischöle [Öl aus dem gesamten Körper von Anguilla australis (A), Lebertran von Genypterus blacodes (B) u. Lebertran von Polyprion oxygeneios (2 Proben Ca u. Cb)], die reich an Vitamin A (II) sind. I wurde mit Hilfe der prophylakt. Knochenasche-Analyse (Versuchstiere Ratten), d. h. Ermittlung des A/R Quotienten (Asche/organ. Rest) bestimmt. Gleichzeitig sollte ermittelt werden, ob die Veraschung einer Sammelprobe aller Versuchstiere ausreicht oder ob die Einzelveraschung genauere Werte liefert. Vf. stellte fest, daß der A/R Quotient der Sammelveraschung in keinem Fall um mehr als den mittleren Fehler vom Mittelwert der Einzelveraschung abweicht. Die Sammelmeth. ist außerdem schneller u. einfacher auszuführen. Zur Erzielung signifikanter Ergebnisse waren unter den gegebenen Bedingungen 7 Ratten erforderlich. Der I-Geh. der verschied. Ölproben beträgt: A = 25; B = 260; Ca = 5300 u. Cb = 19 000 I. E./g. Der schwankende I-Geh. in der Leber von Polyprion oxygeneios geht dem II-Geh. parallel. (Biochem. J. 39. 264—67. 1945. Dunedin, New Zealand, Otago Univ., School of Home Sci. and Med. School, Dep. of Nutr. Res.)  
HANS THIELE. 4587

**Rudolf Abderhalden**, *Vitamine, Hormone, Fermente.* Vitamin E (Tocopherol): Zusammenfassende Angaben über dieses Vitamin. (Med. Klin. 38. 229—31. 6/3. 1942.)  
SCHWAIBOLD. 4587

**A. Emmerie**, *Colorimetrische Bestimmung von Tocopherol. Der Einfluß von Cholesterin auf die Reaktion zwischen dl- $\alpha$ -Tocopherol und Eisenchlorid-Dipyridyl.* Die von anderen Bearbeitern gefundene Störung der Farbrk. zwischen dl- $\alpha$ -Toco-



pherol u. FeCl<sub>3</sub>-Dipyridyl (vgl. EMMERIE, Dissertation Utrecht [1941]) durch Cholesterin ist auf dessen Verunreinigungen zurückzuführen (reines Cholesterin oder Ergosterin stören nicht). Die Fehler sind beim Arbeiten in alkoh. Lsg. viel kleiner als nach Lösen in Eisessig. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 489—92. Juli/Aug. 1946. Utrecht, Univ., Labor. of Hyg.) BLUMRICH. 4587

**Rudolf Abderhalden**, *Vitamine, Hormone, Fermente*. Zusammenfassende Angaben über das Vitamin H: Eigg., Chemie, Physiologie, Best.-Meth., Einheiten, Vork., Klinisches. Kurze Zusammenfassung über den Vitaminbedarf des Menschen, die Therapie mit Vitaminen u. die Beziehungen zwischen den Vitaminen. (Med. Klin. 38. 417—19. 1/5. 1942.) SCHWAIBOLD. 4587

**Rudolf Abderhalden**, *Vitamine, Hormone, Fermente*. Zusammenfassende Angaben über das Vitamin K ( $\alpha$ -Phyllochinon): Eigg., Chemie, Physiologie, Best.-Methoden, Einheiten, Vork., Best. des Prothrombingeh. des Blutes, Klinisches, Präparate. (Med. Klin. 38. 39—40. 9/1. 1942. Halle/Saale.) SCHWAIBOLD. 4587

**William DeWitt Andrus**, *Neuere Kenntnisse über Vitamin K*. Die Bedeutung des *Vitamins K* wird an Hand von Lebererkrankungen mit Erniedrigung des *Prothrombinspiegels* im Plasma demonstriert. Nach adäquater Vitamin K-Verabreichung tritt schnell Normalisierung dieses Gerinnungsfaktors ein. (Bull. New York Acad. Med. [2] 17. 116—34. Febr. 1941. New York, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Surgery.) WOLFGANG ALBRECHT. 4587

**H. Scarborough**, *Beobachtungen über die Natur des Vitamins P und den Vitamin-P-Gehalt gewisser Nahrungsmittel*. Es wird die Gewinnung von *Hesperidin*, 7-Rhamnnglykosid des 5.7.3'-Trioxy-4'-methoxyflavanons (I) u. dessen Aglykons *Hesperitin* (II) durch Pyridinextraktion von Orangenmehl beschrieben. Beide Substanzen erhöhen oral gegeben die Capillarresistenz des Menschen, können aber nicht als *Vitamin P* angesehen werden (I u. II sind unlösl. in W. u. tier. Fetten), wohl aber evtl. als Vorstufe. Es ist unwahrscheinlich, daß I-Präpp. größere Mengen Chalkon enthalten, dem ursprünglich die Aktivität zugeschrieben wurde (HICBY, J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 32. [1943.] 74.). I u. II werden in ihrer Aktivität durch gewisse wasserlösl. Extrakte übertroffen, deren wirksame Gruppen noch unbekannt sind. Verschied. Nahrungsmittel zeigen starke Vitamin P-Wirkung. Weintrauben enthalten z. B. 500—1000 vorläufige Einheiten/100 g. Vitamin P- u. Ascorbinsäuregeh. laufen nicht parallel. Durch Kochen oder Schütteln mit A-Kohle erfolgt Inaktivierung. Bei längerer Aufbewahrung in Abwesenheit von O<sub>2</sub> im Dunkeln bei 20° wurde eine langsame Abnahme der Aktivität beobachtet. (Biochem. J. 39. 271—78. 1945. Edinburgh, Royal Infirmary Clin. Lab.)

HANS THIELE. 4587

**Jean-Louis Parrot** und **Hubert Cotereau**, *Untersuchungen der physiologischen Wirkung von Vitamin P*. *Vitamin P* verlangsamt *in vitro* die Oxydation von *l*-Ascorbinsäure. Dagegen beschleunigt *Antivitamin P* (Extrakt von *Brassia napus*, var. *exculenta*) die Oxydation. Rohe Gallensäure (2 mg) u. auch schwarzer Tee (100 mg), an Meerschweinchen injiziert, bewirken eine Erniedrigung der Capillarresistenz. 5 mg von umkrist. reiner Gallensäure lassen diesen Effekt vermissen. (Arch. int. Physiol. 54. 197—200. Sept. 1946. Paris, Labor. Physiol. de Dr. Tinel.)

KIMMERLE. 4587

**Paul Horstmann**, *Chloridbestimmung in Ewalds Probemahlzeit*. Durch Best. der Chloride bei einer Probemahlzeit nach EWALD ist eine genauere Best. des Verdauungsrestes der Mahlzeit möglich, sowie eine Abschätzung des Verhältnisses zwischen Magensaft u. Probemahlzeit im entnommenen Mageninhalt. Das Vorliegen einer Proportionalität zwischen Säure- u. Chlorid-Geh. bei der Probemahlzeit konnte bestätigt werden. Der diagnost. Wert einer Probemahlzeit wird diskutiert. (Nord. Med. 32. 2398—2401. 18/10. 1946, Kopenhagen, Bispebjerg Hosp.)

BECKMANN. 4594

**H. J. Vonk**, *Gallensäuren und Fettresorption bei Invertebraten*. Im Magensaft des Krebses konnte *Taurocholsäure* u. *Taurodesoxycholsäure* (oder ein Isomeres) nachgewiesen werden. Außerdem wurden 2—2,5% *Desoxycholsäure* (u. seine Isomeren) festgestellt. In einer Cephalopodenspezies (*Loligo* sp.) wurden diese Gallensäuren nicht gefunden. Das Vorhandensein von Gallensäuren in einer großen Gruppe von Invertebraten ist bemerkenswert, da bisher angenommen wurde, daß die Anwesenheit von Gallensäuren ausschließlich auf die Vertebraten beschränkt ist. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64. 320. Nov. 1945. Utrecht, Labor. of Comp. Physiol.)

PATZSCH. 4594

**Willard Machle, Francis F. Heyroth und Sylvan Whiterup**, *Das Schicksal der Methylcellulose im menschlichen Verdauungssystem*. Bei Prüfung der Verdaulichkeit von Methylcellulose (I) wurde bei Vers.-Personen gefunden, daß I durch das Verdauungssystem zum größten Teil unverändert hindurchgeht. Bei ansteigender Cellulose-haltiger Nahrung wandelt sich I in Prodd. veränderter Löslichkeit u. entsprechender Hitzekoagulation um. Unabhängig von den Begleitstoffen bei der Ernährung wird die gesamte I durch die Faeces ausgeschieden. Selbst nach Verabreichung großer Dosen an I ist der Geh. an Methanol oder dessen Oxydationsprod. der Ameisensäure, weitaus geringer, als diese gelegentlich normalerweise auftreten. (J. biol. Chemistry 153. 551—59. Mai 1944. Cincinnati, Univ., Coll. of Med., Kettering Lab. of Appl. Physiol.) BAERTICH. 4594

**Sedgwick E. Smith**, *Die Verdaulichkeit hoher Eiweißnahrung durch Fische*. Durch Verdauungsverss. an jungen Fischen konnte gezeigt werden, daß das Eiweiß aus getrocknetem Blut, aus Leinsamenöl, Schabefleisch u. Soyabohnenmehl weniger gut verdaulich ist als das Eiweiß von gefrorenem Pferdefleisch. Hinsichtlich des Eiweißes aus Leber u. Fisch war gegenüber gefrorenem Pferdefleisch bei den Verdauungsverss. kein wesentlicher Unterschied. (Arch. Biochemistry 1. 263 bis 267. 1943. Ithaka, Univ., U.S. Dep. of the Interior.) BAERTICH. 4594

**Mary L. McNaught und J. A. B. Smith**, *Die Ergebnisse der Bebrütung in vitro in ihrer Anwendung auf die Verdauung der Wiederkäuer*. Die bei der Bebrütung von Panseninhalt in vitro erfolgende Bldg. von CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Milchsäure u. niederen Fettsäuren entspricht nach Unterss. der Vff. derjenigen im intakten Pansen. Da die Bldg. der erwähnten Substanzen in vitro stets von einer Umwandlung von Nichtprotein-N in Protein begleitet war, liegt der Schluß nahe, daß entspr. Umwandlungen auch im Pansen erfolgen. (Biochem. J. 39. XXXV. 1945.)

NEHRING. 4594

**N. F. MacLagan**, *Die Ausscheidung von Urobilinogen im Stuhl nach Frakturen*. Der n. Geh. der Faeces an Urobilinogen (I) wurde mit 30—200 mg I/100 g feuchtem Stuhl bestimmt. 11 Patienten mit Knochenbrüchen wiesen dagegen Werte zwischen 210 u. 660 mg I auf. Ein Patient schied innerhalb von 32 Tagen 5,67 g I im Stuhl aus. Es wird auf Zusammenhänge dieser Befunde mit der Genese der traumat. Anämie hingewiesen. (Biochem. J. 39. XLIII. 1945.)

SCHELER. 4594

**Inga-Greta Agrell**, *Über den Einfluß von Muskelarbeit auf den Citronensäuregehalt des menschlichen Bluteserums*. Von 19 Personen wurde Blut vor dem Aufstehen entnommen u. darin die Citronensäurekonz. zu 28  $\gamma$ /ml (23—33  $\gamma$ /ml) gefunden. Nach einer bestimmten Muskelarbeit betrug er 32  $\gamma$ /ml (24—41  $\gamma$ /ml) u. nach 1—2std. Bettruhe 31  $\gamma$ /ml (24—36  $\gamma$ /ml). Somit scheint die obere Grenze des Citronensäuregeh. im Blut bei gesunden Personen in Ruhe 30  $\gamma$ /ml zu sein. (Acta physiol. scand. 12. 372—80. 30/12. 1946. Lund, Univ., Physiol. Inst.)

KIMMERLE. 4595

**A. M. Monnier, V. Bonnet und R. Brard**, *Physiko-chemische Untersuchungen über Calcium- und Magnesiumkomplexe in Körperflüssigkeiten*. Vff. diskutieren über Ca-Phosphatkomplexe u. deren Bedeutung zum Aufrechterhalten der Ca-Ionenkonzentration. Es wird auf ihre Rolle bei der Muskelreizung u. auf die Absorption von Ca- u. P-Ionen durch den Darm hingewiesen. Die analogen Mg-Komplexe mit zweibas. organ. Säuren sind gegenüber den Ca-Komplexen leichter löslich. (Arch. int. Physiol. 54. 188—92. Sept. 1946. Paris, Sorbonne, Labor. de Physiol. gén.)

KIMMERLE. 4596

**S. Granick**, *Ferritin*. 9. Mitt. *Zunahme des Proteins Apoferritin in der Gastrointestinalmucosa als eine direkte Folge von Eisenfütterung. Die Funktion von Ferritin in der Regulierung der Absorption von Eisen*. (8. vgl. C. 1947. 609., vgl. auch C. 1946. I. 628.) Vff. entwickelt eine halbquantitative Meth., welche erlaubt, den Ferritingeh. von Schnitten aus dem Verdauungstrakt von Meerschweinchen von 2—5 cm Länge zu bestimmen. Es wird dabei das Ferritin (I) feinkristallin abgetrennt u. die Kristalle ausgezählt. I wurde gefunden in der Schleimhaut des Duodenums, selten in andern Abschnitten des Darmtraktes. Nach Verfütterung von Fe<sup>++</sup> wurde I erhöht gefunden, bes. in Duodenum u. Jejunum, wobei der Anstieg nach 4—5 Std. erfolgte mit einem Maximum nach 7 Stunden. Erst 3—6 Tage später wurde das Normalniveau wieder erreicht. Daraus schließt Vff., daß I mit der Eisenabsorption zusammenhängt u. den Primärfaktor des „Mucosal Block“ darstellt. Das Verfüttern von Eisen bewirkt eine Steigerung der Konz. von Apoferritin, das dann als I erscheint. Bebrütung von I u. Apoferritin mit Rinderlebermacerat



verursacht keine Autolyse. Auch durch Trypsin wird kein Abbau von nativem I bewirkt, denaturiertes Apoferritin wird jedoch rasch hydrolysiert. (J. biol. Chemistry. 164. 737—46. Aug. 1946. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.)

ARMERUSTER. 4596

**Huzio Matunaga**, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß des Alkohols auf den Kohlenhydratstoffwechsel*. 1. Mitt. *Über die Wirkung des Alkohols auf den Blutzuckerspiegel und den Glykogengehalt der Leber, mit besonderer Berücksichtigung seines Wirkungsmechanismus*. Vf. untersuchte den Einfl. des A. auf den Kohlenhydratstoffwechsel (KHW) am Lecithin (I)-, am Thyroxin (II)- u. am Glucosekaninchen (III). Die Wrkg. des A. auf den KHW hängt nicht nur von der zugeführten A.-Menge, sondern auch weitgehend von der Stoffwechsellaage des Organismus ab. Beim I kommt es durch verschied. Dosen von A. zur Herabsetzung des Blutzuckers. Es kommt zu keiner Neubldg. von Glykogen aus dem Alkohol. Bei II ruft A. in kleinen Dosen eine Hypo-, nach größeren eine Hyperglykämie hervor. Dabei wirkt hier A. als Glykogenbildner. Beim III wirkt A. hyperglykäm. auf Kosten des Leberglykogens. Diese Wrkg. greift aber nicht direkt an den Leberzellen an, sondern wird über den Sympathicus vermittelt. (Tohoku J. exp. Med. 44. 130—57. 20/10. 1942. Sendai, Tohoku Reichsuniv., Med. Klin. [Orig.: dtSCH.] BÖHM. 4596)

**Nathan O. Kaplan und David M. Greenberg**, *Untersuchungen mit radioaktivem Phosphor: Untersuchung der säurelöslichen Phosphate der Leber im Zusammenhang mit dem Kohlenhydratstoffwechsel*. 1. Mitt. *Trennung und Natur der organischen säurelöslichen Phosphate der Leber*. (Vgl. C. 1944. II. 555.) Es wird ein Schema angegeben zur Durchführung der Trennung der säurelöslichen Phosphate der Leber. — Experimente wurden durchgeführt zur Best. der Natur der Phosphatester in gewissen Fraktionen. — Die sauren u. alkal. Hydrolysekurven einiger bekannter organ. Phosphate wurden untersucht u. mit den isolierten Leberfraktionen verglichen. — Vf. stellen fest, daß, wenn der Trichloressigsäure-Nd. des Lebergewebes längere Zeit in der Säure aufbewahrt wird, die Nucleotide zersetzt werden. So entstehen neben anderen ähnlichen Verbb. Adenylsäure u. Glycerophosphat. — Das aufgestellte Analysenschema wird verglichen mit dem von RAPOPORT u. Mitarbeiter (C. 1943. II. 2298.). Trennungsschema (s. Original.) (J. biol. Chemistry 156. 511—24. Dez. 1944. Berkeley, Univ. of Calif., Med. School.) HEERDT. 4596

**Nathan O. Kaplan und David M. Greenberg**, *Untersuchungen mit radioaktivem Phosphor: Untersuchung der säurelöslichen Phosphate der Leber im Zusammenhang mit dem Kohlenhydratstoffwechsel*. 2. Mitt. *Die Wirkung von Glucose, Insulin und gewissen stoffwechselfhemmenden Stoffen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Radioakt. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> wird n. Ratten injiziert, um den Stoffwechsel der Leber zu untersuchen. Die Tiere werden zu verschied. Zeiten nach der Injektion (0—400 Min.) getötet u. der Leberphosphorgeh. nach vorst. Referat analysiert. Die Aufnahme von <sup>32</sup>P ist am größten in der alkoh. Fraktion, die Glucose-6-Phosphat enthält. Der Umsatz von Glycerophosphat (alkalilösl. Fraktion) ist kleiner als der von Hexose-Monophosphat (alkalilösl. Fraktion). — Nach vorheriger Gabe von 400 mg Glucose wird der anorgan. P schnell verbraucht u. als labile P-Gruppe in die Adenosintri-phosphorsäure eingebaut; ATP phosphoryliert wiederum die Glucose, dazu ist aber nur die labile Gruppe der ATP fähig. Neue Adenylsäure wird nach Glucosegaben gebildet. Glucosegaben bewirken eine generelle Änderung des P-Cyclus. Die Hexose-Monophosphat-Konz. nimmt nicht wesentlich zu. — Nach Gaben von Insulin ist eine erhebliche Zunahme des total säurelös. <sup>32</sup>P u. des anorgan. P zu verzeichnen. Zusätzliche Gaben von Glucose bewirken eine Steigerung des totalsäurelös. P u. des labilen P der ATP, die größer ist als nur Insulingaben. Die Zunahme des labilen <sup>32</sup>P der ATP beruht auf der schnelleren Oxydation infolge von Insulin. — Injektion von Fluoriden verursacht eine beachtenswerte Zunahme von <sup>31</sup>P u. <sup>32</sup>P, sowie von der alkoh.-unlös. Fraktion. Daraus wird entnommen, daß Hexose-6-phosphat in der Leber angereichert wird, da NaF hemmend auf die Umsetzung der Leberphosphate wirkt. Der anorgan. P wird durch Fluoridzugabe niedriger, woraus folgt, daß anorgan. P der Leber als Abbauprod. von organ. Estern entsteht. — Nach Glucoseinjektion bewirken Malonsäure u. Fluorid eine partielle Hemmung von ATP-Bildung. Phlorrhizin zeigt den größten Hemmungseffekt in der Bldg. von organ. Pyrophosphaten. Jodacetate verursachen keine Störungen. — Als experimentelles Resultat ergibt sich, daß in der Leber eine Phosphatumsatzung erfolgt. Die Ergebnisse sind in Beziehung gesetzt worden zur Phosphorylierung u. Atmung. (J. biol. Chemistry 156. 525—42. Dez. 1944.) HEERDT. 4596

**Nathan O. Kaplan und David M. Greenberg**, *Untersuchungen mit radioaktivem Phosphor: Untersuchung der säurelöslichen Phosphate der Leber im Zusammenhang mit dem Kohlenhydratstoffwechsel*. 3. Mitt. *Die Wirkung des Hungers, der hohen Fett-, Kohlenhydrat- und Eiweiß-Diät*. (2. vgl. vorst. Ref.) Es wird untersucht, wie weit auf die säurelös. Phosphatverb. der Leber die Diät Einfl. hat. Der P-Geh. der Leber wird nach 72 Std. Hunger, nach hoher Fett-, Eiweiß- u. Kohlenhydratkost bestimmt. Als Indicator wird wieder <sup>32</sup>P verwendet. — Der total säurelös. <sup>31</sup>P-Geh. sinkt nach Hunger, hohen Fett- u. hohen Eiweißgaben, hingegen steigt er nach hohen Kohlenhydratgaben. <sup>32</sup>P-Geh. nimmt außer nach hoher Fett-Diät zu. — Bei Ratten, die mit Fett oder Eiweiß gefüttert sind bzw. hungerten, liegt der größte Teil des <sup>32</sup>P als anorg. P vor. Mit Kohlenhydraten gefütterte Tiere zeigen einen niedrigen anorgan. <sup>32</sup>P-Gehalt. Sie wandeln also einen größeren Prozentsatz P in die organ. Form um, als es die andern Tiere vermögen. — Kleinere Werte von labilem <sup>31</sup>P der ATP wurden gefunden bei Tieren, die hungerten bzw. hohe Fett- oder Eiweiß-Diät bekamen. Den niedrigsten Wert zeigten die Tiere mit hoher Fettkost. Kleinere Differenzen wurden gefunden bei dem labilen <sup>32</sup>P der ATP in allen Gruppen. — Es wurde festgestellt, daß die Kapazität der Bildung von ATP am größten war nach Kohlenhydratkost, dann folgt die Stock-Diät (Kontrolltiere), die Eiweißkost, 72 Std. Hunger u. die Fettkost. Der ATP-Geh. scheint von Bedeutung zu sein für die Form der Glucosetoleranz-Kurve. Eine Abnahme dieser Kurve geht parallel mit der Abnahme des ATP-Geh. der Leber. — Nur die mit Kohlenhydraten gefütterten Tiere weisen eine Zunahme des total säurelös. <sup>31</sup>P u. <sup>32</sup>P nach Glucose-Gaben auf. Der anorg. <sup>32</sup>P nimmt in allen Gruppen nach Glucose-Gaben ab. — Der Glycerophosphat- u. Hexose-Monophosphat-Geh. der Leber wird kleiner bei Tieren, die Eiweiß- oder Fett-Diät bekamen bzw. hungerten. — Die oben angeführten Ergebnisse werden in Beziehung gesetzt zu der Insulin-Sekretion u. dem Kohlenhydratstoffwechsel. (*J. biol. Chemistry* 156. 543—51. Dez. 1944.)

HEERDT. 4596

**C. Entenman, I. L. Chaikoff und H. D. Friedlander**, *Der Einfluß verabreichten Cholins auf die cholin- und nichtcholinhaltigen Phospholipide der Leber, gemessen durch den Gehalt an radioaktivem Phosphor*. (Vgl. C. 1946. II. 1544.) Es konnte gezeigt werden, daß bei oraler Verabreichung von 300 mg Cholinhydrochlorid (1)/kg Körpergew. der Wert der spezif. Aktivität des Plasma-Phospholipid-P nach der Einführung von radioaktiv. anorgan. P anstieg. Da diese Lipide in der Leber aufgebaut werden (vgl. C. 1944. I. 1300), wurde angenommen, daß die Primärwrkg. des I in der Leber stattfindet. Da die Leber sowohl Lipide mit als auch ohne Cholin (II) enthält, so untersuchten die Vff. den Einfl. von verabreichtem I. Diese Unterss. wurden weitergeführt, indem Hunde mit <sup>32</sup>P injiziert wurden u. die spezif. Aktivität von II- u. nicht-II-enthaltenden Lipiden bestimmt. Die spezif. Aktivitäts-Zeitkurven unterscheiden sich kaum von den entsprechenden bei n. Hunden. (*J. biol. Chemistry* 162. 111—18. Jan. 1946. Berkeley, Calif., Univ., Med. School., Div. of Physiol.)

BAERTICH. 4596

**William H. Fishman und Camillo Artom**, *Die Beziehung der Nahrung zur Zusammensetzung der Gewebephosphatide*. 6. Mitt. *Die Beziehung von Leber-Lecithin zum Cholin- und Fettgehalt der Nahrung*. (5. vgl. C. 1946. II. 1491.) In vorhergehenden Unterss. war eine Wrkg. von Cholin-Zulagen gegen die Lecithin-Verarmung in der Leber von Ratten mit fettarmer Nahrung beobachtet worden. Es wurde daher der Einfl. von Veränderungen des Fett- u. des Cholin-Geh. der Nahrung auf die Zus. der Leber-Phosphatide untersucht. Die Leber der Tiere, die im Alter von 2 Monaten 14 Tage lang Futtergemische mit 0—40% Fett erhalten hatten, enthielt durchweg viel Fett u. wenig gesamte u. Cholin enthaltende Phosphatide. Durch Ergänzung von fettarmen Gemischen nach 7 Tagen mit Cholin wurden die Phosphatidwerte nur wenig beeinflusst. Die Cholin-Phosphatide wurden dagegen durch solche Zulage bei Gemischen mit > 20% Fett bis zu dem Geh. wie bei Tieren mit der Aufzuchtnahrung erhöht, während die Werte für Nichtcholin-Phosphatide abnahmen. Der Geh. der Leber an Lecithin ist demnach sowohl von dem Geh. der Nahrung an Cholin als auch von dem an Fett abhängig. (*J. biol. Chemistry* 164. 307—12. Juli 1946. Winston-Salem, Wake Forest Coll., Bowman Gray School of Med., Dep. Biochem.)

SCHWAIBOLD. 4596

**Reubenia Dubach und Robert M. Hill**, *Der Einfluß dauernder Hypercholesterinämie auf Fette und Eiweiß im Plasma von Kaninchen*. 3 Kaninchen wurden mit Cholesterin (I)-ester (Lanolin) u. 4 Kaninchen mit reinem I über Perioden von 88 bis 215 Tagen gefüttert. Das Plasma wurde von Zeit zu Zeit auf Gesamt-I, freies I,



Fettsäuren, Lipoid-P, Gesamteiweiß, Albumin, Globulin, Fibrinogen u. Nichteiweiß-N untersucht. In einigen Fällen wurden Erythrocytenzahl u. Vol. bestimmt. Konstante Unterschiede zwischen den Tieren, welche I-Ester oder freies I erhielten, bestanden nicht. Stets aber erfolgte ein steiler Anstieg aller fettlös. Stoffe, u. 6 von den 7 Tieren zeigten eine deutliche Lipämie. Das Auftreten der Lipämie konnte zeitlich in keinen Zusammenhang mit der Dauer der Lipoidfütterung oder der Konz. der Lipoide im Plasma gebracht werden. Dabei wurden 2 typ. Kurven über den Verlauf des I-Geh. festgestellt. Bei der einen stieg der I-Geh. steil an, blieb dann für einige Zeit gleich u. stieg dann kurz vor dem Tode der Tiere wieder an. Im anderen Kurvenverlauf stieg der I-Geh. bis zu einem Höhepunkt u. nahm dann bis zum Ende des Vers. stetig ab. Wenn die Abnahme durch eine Verminderung der Resorption bedingt sein sollte, so kann sie in erster Linie nur von den Lipoiden abhängen, denn es fand keine Abnahme des Körpergew. statt, obgleich der I-Geh. über eine Periode von mehreren Monaten abfiel. Beide Kurventypen stehen auch nicht mit dem Geschlecht der Vers.-Tiere im Zusammenhang. Alle mit I gefütterten Kaninchen, bei denen das Blutbild festgestellt wurde, zeigten eine makrocytäre Anämie. Während des Bestehens der Lipämie war keine merkliche Änderung im Totaleiweißgeh. des Blutes festzustellen. Der Fibrinogengeh. schwankte unregelmäßig. Bei der I-Fütterung trat nach 2—3 Monaten ein deutlicher Abfall im Albumin-Globulin-Verhältnis ein. Er erfolgte meist einige Wochen nach dem Höhepunkt der Lipoidwerte. Ödeme traten bei den Kaninchen nicht auf. (J. biol. Chemistry 165. 521—31. Okt. 1946.)

SCHEUNERT. 4596

E. Hammarsten und G. Hevesy, *Die Geschwindigkeit der Erneuerung von Ribonucleinsäuren*. An Ratten wurde mit <sup>32</sup>P gezeichnetes Na-Phosphat gegeben u. nach 2 Std. die spezif. Aktivität von Ribonucleinsäure (I)-P u. Desoxyribonucleinsäure (II)-P bestimmt. Die Methodik wird nicht näher beschrieben. Vff. stellten fest, daß die spezif. Akt. von I-P der Leber etwa 33 mal höher ist als die von II-P. Sie konnten feststellen, daß innerhalb 2 Std. etwa 0,1 bzw. 3,3 % dieser Verb. erneuert werden. Im Darm u. Milz liegt die spezif. Akt. von II etwa 20 mal höher als in der Leber, während die spezif. Akt. des I-P nur 2—3 mal höher als der entsprechende Wert an II-P ist. Die I- u. II-Phosphorwerte, welche bei Extraktion aus der gesamten Ratte gefunden wurden, zeigten eine den Werten aus dem Darm sehr ähnliche spezif. Aktivität. Bei der Unters. der ganzen Ratte ist die Erneuerungsgeschwindigkeit der beiden Nucleinsäuren nicht bes. verschieden: Bei einer Ratte von ca. 200 g Gewicht werden etwa 2 mg II-P u. 3 mg I-P während 2 Std. umgesetzt. (Acta physiol. scand. 11. 335—43. 20/6. 1946.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4596

David Shemin und D. Rittenberg, *Über einige Beziehungen bei dem allgemeinen Stickstoff-Stoffwechsel*. Verfüttert man an Ratten eine kleine Menge einer Aminosäure (I), deren  $\alpha$ -Amino-N mit <sup>15</sup>N gekennzeichnet wurde, so findet man 50 % des markierten N in das Eiweiß des Tieres eingebaut. Vff. führen Verss. mit Glykokoll (II) mit markiertem <sup>15</sup>N durch u. best. durch isotop. Analysen des Eiweißes die Verteilung innerhalb von 0, 2, 4 u. 7 Tagen. Der Wert von 50 % wird nach 7 Tagen erreicht. Ungefähr 10 % des Leber-Glykokoll-N wird durch II aus anderen Quellen ersetzt. Die Konz. an <sup>15</sup>N im Harnstoff des Harns ist fast der gleiche wie die der Amid-Gruppe bei Arginin im Leberprotein. Der Muskel scheint Proteine zu besitzen, die einem bes. Stoffwechsel unterliegen. Die Nicht-Protein-N (III)-Fraktionen verschied. Organe haben verschied. Konz. an Isotopen. Wenn auch die Verb. der III leicht diffundieren, so hat doch jedes Organ seine charakterist. Zusammensetzung. Nach den üblichen Methoden wurden Tyrosin durch isoelekt. Fällung, Glutaminsäure durch Fällung seines Ba-Salzes in A. u. Histidin als Hg-Komplexverb. best. u. letztere als 3,4-Dichlorbenzolsulfonat rein erhalten. II wurde als Trichlorchromiat nach BERGMANN isoliert u. als p-toluolsulfonsäures II rein dargestellt.

Versuche:  $\alpha$ -Toluolsulfonamino- $\delta$ -oxyvaleriansäure: zu 0,5 mg  $\alpha$ -Toluolsulfonylornithin in 10 cm<sup>3</sup> W. werden 10 cm<sup>3</sup> einer 30 %ig. Lsg. Ba-Nitrat u. 5 cm<sup>3</sup> Eisessig gegeben. Nach 24 Std. wird die Mischung mit Ae. extrahiert. Der Rückstand wird eingedampft u. zur Entfernung des Eisessigs im Exsiccator über NaOH stehen gelassen. Der Rückstand wird in A. gelöst u. mit W. als Öl gefällt. Mol.-Gew. durch Titration 270, berechnet auf C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>NS 269. Da das Lacton nicht krist. erhalten werden konnte, wurde das Amid durch Behandeln der gesätt. ammoniakal. alkohol. Lsg. mit konz. wss. NH<sub>3</sub> dargestellt. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 182 bis 183° (Zers.). Es wurde kein Vers. über die Stellung der OH-Gruppe durchgeführt. (J. biol. Chemistry 153. 401—21. Mai 1944. New York, Columbia Univ., Dep. of Biochem.)

BAERTICH. 4596

**Lucien Brull**, *Die Stickstoffbilanz bei Menschen unter Calorien- und Eiweiß-Mangelernährung*. 1. Mitt. Die Best. der Stickstoffbilanz bei 7 Männern, deren Ernährung täglich 1200—1500 Calorien betrug, ergab einen höheren N-Verlust, als sich aus der Gewichtsabnahme errechnet. Es scheint eine Deproteinisierung der Gewebe einzutreten. (Arch. int. Physiol. 53. 1—11. Febr. 1943. Liège, Univ., Inst. de Clin. et de Policlin. Méd.) V. PECHMANN. 4596

**Lucien Brull**, *Der minimale Stickstoffbedarf bei chronischer Unterernährung*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. lassen erkennen, daß der Organismus auch bei längerer negativer N-Bilanz seine N-Ausscheidung nicht zu verringern vermag. Er kann den N-Stoffwechsel nicht anpassen. (Arch. int. Physiol. 53. 12—16. Febr. 1943.) V. PECHMANN. 4596

**Lucien Brull und Léon Dumont**, *Versuch der Behebung der Stickstoffunterbilanz bei Unterernährten durch Ersatznahrungsmittel*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Zulagen von Trockenhefe, Gelatine u. Magermilchpulver wurden gut verwertet. Es konnten dadurch teilweise positive N-Bilanzen erreicht werden, ohne daß die Calorienzufuhr ausreichend war. Karotten-Zulage hatte bei einer Diät, die dem Calorienminimum entsprach, keine ungünstige Wirkung. (Arch. int. Physiol. 53. 17—25. Febr. 1943.) V. PECHMANN. 4596

**Lucien Brull**, *Versuch der Behebung der Stickstoffunterbilanz bei Unterernährten durch Fettzulage*. 4. Mitt. (3. vgl. vorst. Ref.) Bei einer sich erholenden unterernährten Person mit positiver N-Bilanz führte Zugabe von 100 g Butter (I) zur n. Diät zu einer täglichen Steigerung der N-Retention um 0,4 g; bei einem anderen stark abgemagerten Patienten, dessen N-Bilanz noch etwas negativ war, bewirkte die gleiche Zulage einen N-Gewinn von 1,49 g pro Tag, wodurch die N-Bilanz positiv wurde, obwohl der Calorienbedarf auch hierdurch noch nicht völlig gedeckt worden war. (Arch. int. Physiol. 53. 26—28. Febr. 1943.) V. PECHMANN. 4596

**Herbert C. Tidwell und C. R. Treadwell**, *Die Beziehung zwischen der Hungerketonämie und dem Eiweiß der vorangegangenen Kost*. Hungernde Ratten, die vorher ein Futter mit 5% Protein erhalten hatten, schieden weniger Stickstoff aus u. hatten höhere Ketonwerte als solche, die mit 25% Protein gefüttert wurden. Der erhöhte Eiweißabbau der proteinisch ernährten Ratten wird durch die Eiweißdepots des Körpers u. nicht der Leber ermöglicht. Die Ketonämie der eiweißarmen ernährten Ratten konnte nicht ausgeglichen werden, wenn sie Glucoseinjektion erhielten, die so berechnet waren, daß sie dem zusätzlichen Protein, welches durch die eiweißreich ernährten Tiere abgebaut wurde, äquivalent waren. Der erhöhte Geh. des Blutes an Ketonkörpern wird durch eine gesteigerte Ausnutzungsfähigkeit der Kohlenhydrate durch die eiweißarm ernährten Ratten hervorgerufen. (J. biol. Chemistry 164. 313—19. Juli 1946. Dallas, Southwestern Coll., Dep. of Biochem.) LOCH. 4596

**H. A. Krebs**, *Bildung von Harnstoff in der Säugetierleber*. (Vgl. C. 1943. II. 911.) Vf. bestätigt die Beobachtung von LEUTHARDT (C. 1939. I. 2022), daß in der Leber von hungernden Meerschweinchen Harnstoff (I) rascher aus *Glutamin* als aus Ammoniumchlorid gebildet wird. Jedoch ist die Bldg. von I aus Ammoniumglutaminat (II) von der gleichen Größenordnung wie die Bldg. aus *Glutamin*. Dies steht in Übereinstimmung mit der Ansicht, daß II als Zwischenprod. bei der Bldg. von I aus *Glutamin* anzusehen ist; die Annahme einer mehr oder weniger direkten Umwandlung des Amid-N von *Glutamin* zu I ist überflüssig. — Die von BORSOOK u. DUBNOFF (C. 1943. I. 2507) beobachtete Fähigkeit der Nierenrinde zur Synth. von *Arginin* aus *Citrullin* u. II wird bestätigt; die Synth. erfolgt nicht in der Leber u. kann daher nicht für die Beschleunigung der Synth. von I durch II in der Leber verantwortlich gemacht werden. — Die Angabe von BACH (C. 1940. I. 2189), daß die Geschwindigkeit der Bldg. von I aus *Citrullin* u. aus *Ornithin* durch  $\alpha$ -Keto-glutarsäure u. Brenztraubensäure erhöht wird, wird nicht bestätigt u. auf experimentelle Fehler zurückgeführt. — Ferner nimmt Vf. Stellung zu den Befunden von TROWELL (C. 1943. II. 1199). (Biochem. J. 36. 758—67. 1942. Sheffield, Univ., Dep. of Biochem.) HESSE. 4596

**Philip Pizzolato und Howard H. Beard**, *Die Wirkung von mit und ohne Aminosäuren eingegebenem Cyanamid, Guanidinacetat und Natriumbenzoat auf den Kreatin-gehalt des Rattenmuskels*. Um zu entscheiden, ob die Kreatinbldg. (I) im Organismus die Folge einer Entgiftungsrk. ist, wurden 10—100 mg Cyanamid (II) bzw. Guanidinacetat (III) an Ratten verfüttert. Der I-Geh. des Muskels sank darauf am 1. Tag von 0,41 auf 0,30%, um am 2. Tag zum n. zurückzukehren. Gleichzeitige Gaben



ähnlicher Dosen an Glykokoll oder Methionin zeigten keinen Einfluß. II u. III verhindern das Anwachsen der I-Bldg. nach Fütterung jeder dieser Aminosäuren. — Die I-Bldg. ist also nicht Folge einer Entgiftungsrk. unter Mitwrg. von Glykokoll u. Methionin. — Gaben von 3–5% Na-Benzolat (IV) ohne u. mit 5% Glykokoll änderten weder I-Geh. noch histolog. Struktur des Muskels. Auch hier wurde das Ansteigen der I-Produktion nach Glykokollfütterung durch IV verhindert. — Gaben von 10% IV wirkten stark toxisch. (Arch. Biochemistry 1. 187–90. 1943. New Orleans, La., State Univ., School of Med., Dep. of Path., Char. Hosp. and Dep. of Biochem.) G. ANDERS. 4596

**Jakob A. Stekol**, *Untersuchung über die Mercaptursäuresynthese bei Tieren*. 14. Mitt. *Über die Synthese von Mercaptursäure beim Menschen*. (13. vgl. C. 1946. II. 1506.) Es werden hergestellt: S-Benzyl-L-cystein (I), die dl-Form (II), d-Form (III), p-Brombenzol-L-cystein (IV) u. zum Vgl. die jeweiligen Acetylierungsprodukte. — Von I, II, III u. IV werden je 3,0 g einer männlichen u. je 2,0 g einer weiblichen, gesunden Vers.-Person verabreicht u. die ausgeschiedenen Mercaptursäuren isoliert. Aus je 3,0 g I u. IV entstehen ohne weiteres 1,2 g u. 1,3 g Mercaptursäuren. Aber nach Gabe von 3,0 g III konnte 0,2 g N-Acetyl-S-benzyl-L-cystein, 0,48 g dl-Form u. nur 0,46 g der reinen d-Form als Mercaptursäuren, ferner 0,16 g Hippursäure isoliert werden. Ähnliche Ergebnisse werden mit II erhalten. — Damit wurde bewiesen, daß die Acetylierung als Teil einer Mercaptursäuresynth. im menschlichen Körper stattfinden kann. Außerdem zeigt sich, daß der Körper hier ster. zu unterscheiden vermag, denn nach I wird nur ster. reine Mercaptursäure isoliert, während für III eine teilweise Umlagerung in die Antipoden nachweisbar ist. (J. biol. Chemistry 164. 651–56. Aug. 1946.) KLINGMÜLLER. 4596

**S. H. Zbarsky und Leslie Young**, *Mercaptursäuren*. 4. Mitt. *Die Synthese des p-Fluorphenylcysteins und seine Umwandlung in p-Fluorphenylmercaptursäure in vitro und in vivo*. (3. vgl. C. 1944. II. 440.) Vf. stellen aus diazotiertem p-Fluoranilin u. dem Cu-Mercaptid des Cysteins S-(p-fluorphenyl)-L-cystein (I) dar u. führen dies durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in p-Fluorphenylmercaptursäure (II) über. Nach Verfüterung von I an Ratten konnten sie aus dem Harn II in 14–15%ig. Ausbeute durch Extraktion mit CHCl<sub>3</sub> gewinnen.

Versuche: Darst. von I: 5 g L-Cystin wurden mit 1,5 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Zn-Staub in Siedehitze red., heiß filtriert u. mit einer Suspension von CuO in warmem W. bis zur Blaufärbung versetzt. Nach Kühlung im Eis wurde langsam eine diazotierte Lsg. von frisch dest. p-Fluoranilin in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt. Nach 45 Min. wird 30 Min. lang auf 60–70° erwärmt u. filtriert. Mit 50 ml Ae. mehrmals ausgeschüttelt u. mit H<sub>2</sub>S versetzt, filtriert u. mit wenig 1,5 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewaschen. Überschuß von H<sub>2</sub>S im Vakuum entfernt u. mit NH<sub>4</sub>OH gegen Kongopapier neutralisiert. Es scheidet sich 7,2 g I aus. Zur Reinigung von offenbar noch enthaltenem Cystin in 150 ml 2 n HCl gelöst u. mit Sn auf Wasserbad behandelt. Überstehende Fl. abdekantiert, mit H<sub>2</sub>S gesättigt, filtriert, Überschuß an H<sub>2</sub>S im Vakuum entfernt, mit Ammoniak gegen Kongo neutralisiert u. im Eisschrank I auskristallisieren lassen. F. 180–183° (Zers.),  $[\alpha]_D^{25} + 13^\circ$  (1%ig. Lsg. in 0,1 n NaOH). — Darst. von II. a) Durch Acetylierung von I mit Essigsäure-Anhydrid. Umkrist. aus A./W. F. 158 bis 159°,  $[\alpha]_D^{25} - 20^\circ$  (1%ig. Lsg. in A.). Ausbeute 84%. b) Im tier. Organismus: 2 männliche Ratten (ca. 300 g schwer) erhielten solange ein Futter, in dem 2% I enthalten waren, bis 0,9 g an I verfüttert waren. Der Harn wurde bis 48 Std. nach Verfüterung von I gesammelt, mit HCl kongosauer gemacht u. mit CHCl<sub>3</sub> ausgeschüttelt. Das aus diesem isolierte Prod. erwies sich mit dem unter a) dargestellten vollkommen identisch. (J. biol. Chemistry 152. 599–602. März 1944. Toronto, Canada, Univ., Dep. of Biochem.) HANSON. 4596

**Leslie Young und S. H. Zbarsky**, *Mercaptursäuren*. 5. Mitt. *Die Bildung von p-Fluorphenylmercaptursäure aus Fluorbenzol im Stoffwechsel*. (4. vgl. vorst. Ref.) Es wurde untersucht, ob Fluorbenzol (I) im Stoffwechsel der Ratte zu Mercaptursäure, u. zwar zu p-Fluorphenylmercaptursäure (II), umgewandelt werden kann. II wurde nach ZBARSKY u. YOUNG synthetisiert. I wurde den Tieren mit der Schlundsonde oder subcutan gegeben u. der Urin auf II untersucht. Isolierung von II: Der Urin wurde mit konz. HCl kongosauer gemacht, nach Stehen über Nacht 6 mal mit Chlf. extrahiert, die Chlf.-Extrakte filtriert, über Na-Sulfat getrocknet, auf dem Wasserbad eingengt u. das restierende Chlf. im Vakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde in wenig Chlf. gelöst, eingengt, stark gekühlt, das gebildete Präzipitat abfiltriert, gewaschen u. in A. gelöst. Nach Entfärben mit Kohle wurde zur Trockne eingedampft. Aus wss. A. krist. II in farblosen Kristallen in reiner

Form aus. Analyt. Daten von II nach oraler Gabe: F. 158—159°, bei Mischen mit synthet. II keine Schmelzpunktdepression.  $[\alpha]_D^{25}$  —19° (1%ig. Lsg. in A.). Bei subcutaner Gabe entsprachen spezif. Drehung u. Schmelzpunkt obigen Werten, Analyse, C: 51,44; H: 4,83; N: 5,46; S: 12,75. Ferner wurde mit 2 n NaOH zerlegt, es entstand eine Verb., welche nicht krist. zu erhalten war, u. wahrscheinlich p-Fluorphenylmercaptan darstellte. Säurehydrolyse: Kochen der Verb. mit 25%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 Std. unter Rückfluß, Köhlen der Lsg. in Eis, Filtrieren u. Neutralisieren nach Kongo mit Ammoniak. (J. biol. Chemistry 154. 389—95. Juli 1944.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4596

Francis Binkley, John L. Wood und Vincent du Vigneaud, *Eine Untersuchung über die Acetylierung gewisser d-Aminosäuren in vivo*. Phenyl-d- u. Benzyl-d-cysteine werden *in vivo* zu einem großen Teil in die entsprechenden N-Acetyl-l-aminosäuren umgewandelt. Es findet demnach eine direkte Acetylierung statt, wobei die Substitution eines Br-Atoms im arom. Ring die Acetylierung fördert. Eine vollständige Umwandlung erleidet p-Brombenzyl-d-homocystein. Dagegen wurde bei den l-Aminosäuren u. bei N-Acetylbenzyl-d-cystein keine Acetylierung beobachtet.

Versuche: o-Brombenzyl-d-cystein: 12,9 g Benzyl-d-cystein werden in fl. NH<sub>3</sub> durch metall. Na reduziert. Dazu werden dann 13,0 g o-Brombenzylchlorid in 50 cm<sup>3</sup> absol. Ae. hinzugegeben u. 1 Std. gerührt. Man erhält 4,8 g C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NSBr, F. 203—205°,  $[\alpha]_D^{25}$  —19°, in einer 1%ig. Lsg. von n NaOH. — p-Brombenzyl-d-cystein: Zuerst wurde diese Verb. nach der bei der o-Verb. durchgeführten Meth. dargestellt. Später wurde gefunden, daß es zweckmäßiger ist, Br in fl. NH<sub>3</sub> an dl-Cystein-Na zu addieren u. nach Isolierung von p-Brombenzyl-dl-cystein (F. 214 bis 216°) dieses in gleicher Weise in die opt. Verb. überzuführen, wie Vff. es früher bei Benzyl-dl-cystein beschrieben hatten. Das zu diesem Zweck hergestellte dl-Formylderiv. krist. aus Aceton-Bzl. mit F. 148°. Das Brucinsalz des N-Formyl-p-brombenzyl-d-cysteins wird aus Butanol gewonnen.  $[\alpha]_D^{25}$  —21,0° in 1%ig. wss. Lösung. Nach Abspaltung der Reste wurde p-Brombenzyl-d-cystein, F. 211—213°,  $[\alpha]_D^{25}$  —28,0° in 1%ig. n NaOH, erhalten. — p-Brombenzyl-l-cystein. Aus dem Filtrat des Brucinsalzes von Formylbrombenzyl-d-cystein erhält man nach Konz. auf 0,5 des Vol. einen dicken Syrup, der in n NaOH suspendiert u. gereinigt wurde. F. 210—212°,  $[\alpha]_D^{25}$  +26° in 1%ig. n NaOH. (J. biol. Chemistry 153. 495—500. Mai 1944. New York City, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Biochem.)

BAERTICH. 4596

Konrad Bloch und D. Rittenberg, *Eine Bestimmung der Essigsäurebildung bei der Ratte*. Es wird der Vorgang der Acetylierung von körperfremden Aminosäuren durch Essigsäure (I) bei der Ratte untersucht. Bei Verwendung von Acetat mit <sup>13</sup>C ebenso wie mit D trat kein Verlust an isotopen Elementen während der Acetylierungs-Rkk. auf. I wirkt bes. auf p-Aminobenzoesäure, d- u. l-Phenylaminobuttersäuren u. Sulfanilamid; es konnte gezeigt werden, daß I das alleinige Acetylierungsmittel für die arom. Amine sowie die angegebenen Körper ist. Eine geringfügige Acetylierungsmöglichkeit ist auch über die Brenztraubensäure gegeben. Es werden täglich 15 bis 20 mMol. I/100 g Organ gebildet. Der größte Teil dieser I wird zur Oxydation der Fettsäuren verwendet. Die Hälfte des Kohlenstoffskeletts von Cholesterin wird aus I gebildet. (J. biol. Chemistry 159. 45—58. Juni 1945. New York, Columbia Univ., Dep. of Biochem.)

BAERTICH. 4596

Jay R. Schenck und Vincent du Vigneaud, *Über die Synthese von β-Alanin bei der weißen Ratte*. (Vgl. C. 1944. I. 437.) Obwohl β-Alanin (I) als Bestandteil des Muskelextraktivstoffes Carnosin erkannt wurde, blieb die Frage, ob I einen essentiellen Nahrungsfaktor darstellt, unbeantwortet. Zur experimentellen Prüfung dieser Frage wurden zwei Würfe von Ratten (Alter 19 Tage) in 3 Gruppen eingeteilt, von denen die eine vor Beginn der Verss. geopfert wurde, wobei im Körper auf I untersucht wurde. Die 2. Gruppe erhielt eine Minimal-Diät an Pantothenensäure (II), während die 3. Gruppe genügend II u. auch 1 mg I erhielt. Die Best. von I erfolgte mittels Wachstumsverss. an Hefe. Es konnte gezeigt werden, daß junge Ratten in der Lage sind, I zu synthetisieren. In den Organen von Verss.-Tieren mit niedriger II-Diät wurde 50mal soviel I gefunden als bei hoher II. Der I-Geh. der Leber entsprach der verfütterten II-Menge, aber der I-Geh. der anderen Organe war unabhängig von der Menge an I in der Nahrung. (J. biol. Chemistry 153. 501—05. Mai 1944. New York City, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Biochem.)

BAERTICH. 4596

Frederick Bernheim und Mary L. C. Bernheim, *Der Stoffwechsel von Tyramin, l-Tyrosin und Phenol bei Ratten-Gewebe in vitro*. Durch Unterss. der Vff. wurde fest-



gestellt, daß Herz-Skelett- u. wahrscheinlich die glatte Muskulatur in der Lage sind, Tyramin zu desaminieren, wobei auch infolge der Abspaltung der OH-Gruppen an die Aufspaltung des Ringes gedacht werden muß; Niere u. Leber desaminieren nur. Gleiche Erscheinungen treten auch bei *l*-Tyrosin auf. Herzmuskel wirkt nicht auf Phenol ein, während Skelettmuskel u. die glatte Muskulatur eine Oxydation ohne Bindung vornehmen können. Leber kann beides. Keine dieser Rkk. tritt anaerob oder bei gekochten Organen auf. (J. biol. Chemistry 153. 369—73. Mai 1944. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Physiol.)

BAERTICH. 4596

**Frederick Bernheim und Mary L. C. Bernheim**, *Die Inaktivierung von Tyramin durch den Herzmuskel in vitro.* (Vgl. vorst. Ref.) Es konnte früher gezeigt werden, daß durch Herzmuskel sowie durch Dünndarmscheiben in der Seitenkette des Tyramins (I) eine Desaminierung u. ein Verschwinden der OH-Gruppe im Ring eintreten kann: Leber u. Niere verursachen nur eine Desaminierung. Die Unterss. wurden dahingehend erweitert, daß nicht nur bei den Rattenorganen, sondern auch bei Kaninchen u. Meerschweinchen die gleichen Inaktivierungserscheinungen an der NH<sub>2</sub>- u. der OH-Gruppe eintreten, während die gleichen Organschnitte bei Hunden u. Katzen weniger wirksam waren. Zusatz von Cocain, Ephedrin, Caprylalkohol, sowie hohe Konz. an Cyanid hemmen diese Desaminierung, haben aber nur wenig Einfl. auf die Oxydation der OH-Gruppe. Methylenblau hemmt beide, Thioharnstoff hat keinen Einfl. auf die Erscheinungen. Indol u. Indolylessigsäure hemmen nur die Desaminierung, dagegen konnte die Oxydation der OH-Gruppe nicht nachgewiesen werden. Eine Erhöhung des O<sub>2</sub>-Druckes läßt naturgemäß eine Oxydation der beiden Gruppen eintreten. Gleiche Gew.-Mengen an Rattenherz- u. Leberschnitten desaminieren I im gleichen Verhältnis. (J. biol. Chemistry 158. 425 bis 431. April 1945.)

BAERTICH. 4596

**Dorothy M. Buck und Clarence P. Berg**, *Der Tryptophanstoffwechsel.* 11. Mitt. *Änderungen in dem Gehalt an Tryptophan-Harnstoff und Nichtprotein-Stickstoff im Blut und von Tryptophan in den Geweben nach oraler Verabreichung von Tryptophan bzw. Tryptophanderivaten.* Vff. analysierten Blut, das Kaninchen in Abständen nach der Verabreichung beträchtlicher Dosen Tryptophan (I) entnommen wurde, u. fanden Änderungen in dem Geh. an I, Harnstoff u. Nichtprotein-N bei einem regelmäßigen Anfangswert u. einer charakterist. u. reproduzierbaren Folge. Bei der Verabreichung von Methylen- oder Phenacetyl-Derivv. von I war keine solche, Regelmäßigkeit zu erkennen (vgl. C. 1939. I. 4233, C. 1940. I. 3303, C. 1940. II. 939). Auf Grund dieser Ergebnisse wurde der wahrscheinliche Verlauf des Stoffwechsels von I u. der Derivv. von I diskutiert unter der Annahme, daß die substituierten Gruppen den Verlauf des Stoffwechsels in der Hauptsache dadurch beeinflussen, daß die  $\alpha$ -Desaminierung u. die Synth. u. Ausscheidung der Kynurensäure gehemmt wird. Analysen einer Reihe von Ratten, die in Intervallen, nachdem ihnen I in zu geringen Mengen verabreicht wurde, um eine beträchtliche Ausscheidung zu verursachen, getötet wurden, zeigten keine I in Muskel oder Niere, aber beträchtliche Mengen in der Leber u. der Haut während der ersten Stunden nach dem Tode. Zu keiner Zeit war die gesamte Menge an gefundenem I mehr als  $\frac{1}{3}$  des absorbierten I. Diese Ergebnisse stützen die Annahme, daß der Beginn des I-Stoffwechsels rasch weiter geführt wird. (J. biol. Chemistry 159. 101—09. Juni 1945. Iowa City, State Univ., Biochem. Lab.)

BAERTICH. 4596

**Sen-den Fukuyama**, *Über die im Tierkörper stattfindenden Veränderungen der an N substituierten Aminosäuren.* 5. Mitt. *Verhalten des N-Methylphenylalanins im Kaninchenorganismus.* Durch Koppeln von Benzaldehyd mit Methylhydantoin oder Kreatinin in Ggw. von Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid bei 105—120° bzw. 130 bis 140°, Red. der erhaltenen Verb. mit Na-Amalgam u. Hydrolyse mit Ba(OH)<sub>2</sub> wurde *d,l*-N-Methylphenylalanin (I) dargestellt. — Erhielten Kaninchen I subcutan injiziert, so wurde im Harn Phenylbrenztraubensäure ausgeschieden. Die *l*-Form von I wird in n. Weise desaminiert, die *d*-Form jedoch unverändert wieder ausgeschieden. (J. Biochemistry [Tokyo] 33. 73—79. Jan. 1941. Taihoku, Univ., Med. Schule, Med.-Chem. Lab. [Orig.: dtsh.])

v. PECHMANN. 4596

**Shinichi Shibuya**, *Biochemische Studien über den Guanidinkörper.* 2. Mitt. *Weitere Studien über eine Reaktion zwischen Ammoniak und Aminoverbindung in Gegenwart von Kohle.* (1. vgl. J. Biochemistry [Tokyo] 35. [1942.] 379.) In Fortsetzung der Modellverss. zur Bildungsweise natürlich vorkommender Guanidino-verb. (I) aus den Stamm-Aminoverbb. untersuchte Vf. deren Rk. mit NH<sub>3</sub> in Ggw. von Kohle-Pulver (II; „Merck für medizin. Zwecke“). Ammoniakal. Lsgg. von 1 mMol der Aminoverbb. wurden 24 Std. bei p<sub>H</sub> ~ 9,8 u. 37° mit II stehenge-

lassen, die I mit verd. A. oder mit verschied. verd. Essigsäure-A.-Gemischen von II eluiert u. colorimetr. bestimmt (näheres vgl. I. c.). Die Guanidierbarkeit folgender Verb. wurde untersucht: *Methylamin-HCl* (III) [Guanidierung ausgedrückt in mg *Glykococystamin* (IV)-Äquivalenz] 0,0439, *Äthylamin-HCl* 0,0046, *n-Propylamin-HCl* 0,0030, *Isobutylamin* 0,0028, *n-Amylamin-HCl* 0,0025, *Äthylendiaminhydrat* 0,0040, *Glycin* (V) 0,0094,  $\alpha$ -Alanin Spur,  $\beta$ -Alanin 0,0290, *Phenylalanin* 0, *Ornithin-2HCl* (VI; 0,5 mMol) 0,0032, *Lysin-2HCl* (VII; 0,5 mMol) unklar,  $\epsilon$ -Aminocaproonsäure (VIII) 0, *Tryptophan* (IX; 0,5 mMol) unklar, *Hydantoinsäure* (X) 0, V + X 0,0095, *Asparagin* 0, *Glycylglycin* (XI) unklar, *Acetamid* (XII) 0, *Taurin* (XIII) ca. 0,005. In den Eluatn der Rk. mit VI, VII, IX u. XI wurde die n. Best. der IV-Äquivalenz durch die Bldg. von Farbstoffen, bei VII u. VIII möglicherweise auch durch die schwere Eluierbarkeit ihrer I von II erschwert. Die Guanidierung von VI konnte jedoch mit einer modifizierten Bestimmungsmeth. sicher nachgewiesen werden. — Wie erwartet, wurden nur  $\omega$ -Aminogruppen guanidiert. Eine Ausnahme bildeten VII u. VIII. Damit kann im Zusammenhang stehen, daß auch im Organismus kein Guanidyllysin gefunden wird. — Die Ursache des bes. hohen IV-Wertes bei III ist unklar. — Bei Verss. mit X, XI, XII u. XIII in Ggw. von Cyanamid (XIV) statt II als Katalysator wurde eine starke Ähnlichkeit der II- u. XIV-Wrkg. gefunden. Dies läßt es möglich erscheinen (was vom Vf. I. c. zwar verneint wurde), daß die guanidierende Wrkg. von II auf den in II nachgewiesenen XIV-Spuren oder vielleicht auch auf einer durch II katalysierten ständigen XIV-Neubldg. beruht. — Bei Verss. mit V in 0,1 mol. Phosphatpuffer-Lsg. (pH 7,4) mit II in Abwesenheit von NH<sub>3</sub>, aber in Ggw. verschied. N-haltiger Zusätze, wurde nur in Ggw. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Guanidierung beobachtet, während KNCO, Harnstoff u. NH<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub> wirkungslos waren. — Aus dem negativen Ausfall des Verss., X zu guanidieren, dürfte in Übereinstimmung mit BLOCH u. SCHOENHEIMER (J. biol. Chemistry 133. [1940.] 633 u. C. 1940. II. 2047.) folgen, daß X kein Zwischenprod. der IV-Bldg. aus V ist; der wahre Reaktionsweg ist aber unklar. Die Möglichkeit der biochem. Bldg. von *Methylguanidin* (XV) aus z. B. Kreatin ist noch unbewiesen. Vorausgesetzt, daß die biochem. I-Bldg. analog der I-Bldg. in Ggw. von II verläuft u. daß III im Organismus vorhanden ist, könnte XV vielleicht auf diesem Weg gebildet werden. (Bull. chem. Soc. Japan 19. 115—21. Juni 1944. Tokyo, Univ., Med. Fak., Biochem. Inst. [Orig.: dtsch.] PRCHAL. 4596)

Vincent du Vigneaud, Joseph P. Chandler, Sofia Simmonds, A. W. Moyer und Mildred Cohn, Die Rolle von *Dimethyl- und Monomethylaminoäthanol* bei *Ummethylierungsreaktionen in vivo*. Vff. untersuchen die Beziehungen des *Monomethyl-(I)* u. *Dimethylaminoäthanol* (II) zum *Cholin* (III) u. zu *Ummethylierungsreaktionen*. Fütterungsverss. an jungen, mit III-freier, *Homocystin* (IV) enthaltender Diät zeigen, daß II für die Synth. von *Methionin* (V) aus IV nicht so schnell CH<sub>3</sub>-Gruppen liefert wie III. Verss. an Ratten mit *Deuterodimethylaminoäthanol* (IIb), (CH<sub>2</sub>D)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, zeigen, daß in 3 Wochen bei V-freier Diät 43 %, bei V-haltiger Kost 23 % der CH<sub>3</sub>-Gruppen des Gewebe-III von IIb geliefert worden sind. II wirkt ferner gegen Fettlebern u. hämorrhag. Nieren. — Daß II kein wirksamer Ersatz für III zur Beschleunigung des Wachstums junger Ratten bei CH<sub>2</sub>-freier Diät ist, erklären Vff. so, daß das Tier keine CH<sub>3</sub>-Gruppen für die Synthese von V durch *Ummethylierung* von II erhält, sondern II zu III *methyliert*. II selbst ist nicht an *Ummethylierungen* beteiligt; es ist der direkte Vorläufer u. hauptsächliches *Demethylierungsprod.* von III. Nach Fütterung der Ratten mit IIb u. IV enthält isoliertes III mehr D-Methyl als das *Kreatin* (VI). Ähnliche Verteilung wurde bei Verfütterung von D-III beobachtet (vgl. SIMMONDS u. Mitarbeiter, C. 1944. I. 872). Auch danach ist II Vorläufer von III u. kann keine CH<sub>3</sub>-Gruppen liefern. Diese werden bei CH<sub>3</sub>-freier Diät dem Gewebe-V u. a. entnommen. Die Wirksamkeit von II gegen Fettleber usw. ist auch nach den Vff. eine intrikate der Verb. selbst, die auch bei anderen Verb. mit nichtlabilen CH<sub>3</sub>-Gruppen vorkommt. — Der Einfl. von I auf Wachstum, Fettleber usw. wurde wegen Toxizität nicht untersucht. Nach Verfütterung von *Deuteromonomethylaminoäthanol* (Ib), D<sub>3</sub>CNH · CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, an Ratten ist III deutlich u. VI ebensowenig D-haltig wie nach Einstellung desselben D-Spiegels des Körper-III durch Fütterung von D-III. Vff. nehmen an, daß I ebenfalls Vorläufer von III, aber selbst kein CH<sub>3</sub>-Donator ist u. — unter Hinweis auf Ergebnisse an *Neurospora grassa* (vgl. HOROWITZ, J. biol. Chemistry 162. [1946.] 413. — daß III aus Aminoäthanol über I u. II entsteht.

Versuche: *Deuteromonomethylaminoäthanol* (Ib), CD<sub>3</sub>NH · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · OH, aus N-p-Toluolsulfonylaminoäthanol durch 90 Min. Erwärmen in verschlossenem



Kolben mit CD<sub>3</sub>J in 3,5 n NaOH u. 23 std. Erhitzen des N-p-Toluolsulfonyl-deuteromethylaminoäthanol mit konz. HCl im Einschlußrohr. Durch Versetzen des eingeengten Filtrats des kalten Rk.-Gemischs in A. mit Ae. *Ib-HCl*, daraus *Ib-Pikrat*. — *Deuterodimethylaminoäthanol* (IIb), (CH<sub>2</sub>D)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·OH, aus Aminoäthanol mit DCOOD nach CLARKE u. Mitarbeiter (J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 4571.). (J. biol. Chemistry 164. 603—13. Aug. 1946. New York City, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Biochem.) SCHIEDT. 4596

Samuel Proger, Demetre Decaneas und Gerhard Schmidt, *Die Wirkungen von Anoxie und von injiziertem Cytochrom c auf den Gehalt von leicht hydrolysierbarem Phosphor in Rattenorganen*. Da für die fortlaufende Resynthese von Adenylpyrophosphat als wesentlicher Bestandteil der leicht hydrolysierbaren P-Fraktion mol. Sauerstoff notwendig ist, wurde der Einfl. von Anoxie (3% O<sub>2</sub> während 5 Min.) auf diese Fraktion in Niere, Herz u. gestreiftem Muskel untersucht. Es wurde gefunden, daß unter diesen Bedingungen eine starke Abnahme dieser Fraktion eintritt. In früheren Unterss. wurde festgestellt, daß durch vorausgehende Behandlung mit Cytochrom c einige der Wrkgg. von Anoxie auf den Organismus verhindert werden. Es wurde nun gefunden, daß durch eine derartige Behandlung die Verminderung der oben angeführten Fraktion als Folge von Anoxie weitgehend verhindert wird. (J. biol. Chemistry 160. 233—38. Sept. 1945. Boston, Med. School, Joseph H. Pratt Diagn. Hosp.) SCHWAIBOLD. 4596

H. P. Himsworth und L. E. Glynn, *Die großen chemischen Veränderungen in der Leber bei akuter Diät-Nekrose*. Bei akuter Nekrose infolge Diätfütterung zeigen Rattenlebern gegenüber n. einen erhöhten Geh. an W. u. Protein, dagegen ein Fehlen von Glykogen. Es ist keine Vermehrung von Nichtprotein-N. festzustellen. Es besteht keine Beziehung zwischen dem Fettgeh. der Leber u. dem Grad der Nekrose. Die Gewichtserhöhung beruht auf der W. u. Proteinzunahme, welche z. T. vom Plasma zu stammen scheinen. Die Änderung der Zus. tritt schlagartig mit dem Einsetzen der Zellschädigung auf. (Biochem. J. 39. 267—71. 1945. London, England, Univ., Med. School, Coll. Hosp.) WELTZIEN. 4597

George R. Kingsley, *Differenzen zwischen der Biuret- und der Kjeldahlmethode in der Serumproteinbestimmung bei chronischen Lebererkrankungen*. Während bei gesunden Patienten die Biuret (I)- u. die KJELDAHL-Meth. (II) gleiche Ergebnisse bei der Serumproteinbest. ergeben, zeigen sich Unterschiede bei Patienten mit chron. Lebererkrankungen. I ergibt für Gesamteiweiß u. Globulin niedrigere Werte als II. Dagegen sind bei I die Albuminwerte etwas erhöht. (J. biol. Chemistry 140. LXIX—LXX. Juli 1941. Philadelphia, General Hosp., Div. of Biochem., Labors.) KAISER. 4597

R. H. Moser, B. D. Rosenak und R. J. Hasterlik, *Die intravenöse Modifikation der Hippursäure-Leberfunktionsprüfung*. Die intravenöse Form der Hippursäure-Leberfunktionsprüfung nach QUICK ist gegenüber der oralen Benzoat-Zuführung zeitsparender u. sicherer. Es werden 1,77 g Na-Benzoat injiziert u. bereits nach 1 Std. im Harn die ausgeschiedene Hippursäure quantitativ bestimmt, wobei die zwar umständlichere Formol-Titration des Ae.-Extraktes der üblichen gewichtsanalyt. Fällungsmeth. wegen größerer Zuverlässigkeit vorzuziehen ist. Die Grenzwerte bei n. Leberfunktion sind angegeben. (Amer. J. Digest. Diseases 9. 183—86. Juni 1942. Indianapolis, Indiana u. Evanston, Ill.) GERDA SCHULZE. 4597

E. Darraspen, R. Florio und P. Vidai, *Über den normalen und pathologischen Blut-Harn-Quotienten bei Hund und Pferd*. Der Blut/Harn-Quotient (R. U.) nach COTTE liegt bei Hunden normalerweise zwischen 2 u. 3 u. beim Pferd zwischen 0,45 bis 0,8. Bei Stuten ist die Unters. prakt. unmöglich. Die Unters. wurde an 25 Hunden mit chron. Nephropathien u. bei 8 uräm. Pferden durchgeführt. Die Harnstoffbest. geschah nach der Hypobromitmethode. In der chron. Nephritis u. Urämie des Hundes steigt der R. U. auf 5—18 an, extreme Werte lagen bei 36—123, letzterer in Agonie. Beim Pferd liegen die Werte bei chron. Nephritis zwischen 1,24 bis 4. Mit vermehrter Harnstoff- u. Wasserausscheidung sinkt der R. U., seine großen Schwankungen sind durch den Harnstoffspiegel im Blut bestimmt. Die Parallelität zwischen Erhöhung u. Schwere der Symptome macht den R. U. zu einem ausgezeichneten prognost. Test der Niereninsuffizienz bzw. der Herz-Nierenfunktion. In einem Fall BRIGHTScher Erkrankung mit Herzhypertrophie u. kompensator. Polyurie fehlte der Anstieg des R. U. Er wird mit der AMBARDSchen Konstante konfrontiert u. zur Identifizierung von Azotämien „forme fruste“ sowie extrarenalen Ursprungs empfohlen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 202—04. 1943. Toulouse, École nationale vétérinaire, Labor. de clinique méd.) LANGECKER. 4597

**Luigi Luzzatti und Arild E. Hansen**, *Untersuchung über die Serumlipide bei Sclerema neonatorum*. Das Gewebefett u. die fettähnlichen Substanzen im Serum eines 3½ Monate alten Mädchens, das an Fettdarre litt, wurden untersucht. Die Jodzahlen der Fette waren, solange die Krankheit bestand, erniedrigt. Das Blutserum war milchig u. enthielt 285 mg-% Cholesterin. Sein Gesamtfettsäuregeh. war dreimal höher als n., auch die Phospholipide waren erhöht. Eine Beteiligung der Leber bei diesem Krankheitsprozeß konnte nicht festgestellt werden. Es scheint vielmehr, als ob er durch einen entzündlichen Vorgang eingeleitet wird, der wie ein Fremdkörper wirkt u. Störungen der Fettablagerung oder Fettmobilisation nach sich zieht. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 46. 325—29. Febr. 1941. Minneapolis, Univ. of Minn.)  
LocH. 4597

**Eduard Bechtold**, *Absorptionen und Absorptionsverschiebungen von Muskel-farbstoff im Wellenlängenbereich von 600 bis 655 m $\mu$  und grüne Myoglobinkömm-linge*. Myoglobin (I) geht unter Einw. von Nitrit in Metmyoglobin (II) über. Dieses ist durch ein Absorptionsmaximum bei ~640 m $\mu$  gekennzeichnet. Bei weiterem Stehenlassen (3—5 Tage) wandert dieses Maximum nach 630 m $\mu$ . Bei Einw. von Ammoniak erfolgt eine weitere Verschiebung nach 620 m $\mu$  unter gleichzeitiger Bldg. eines neuen Absorptionstreifens bei 650—655 m $\mu$ . Diese Veränderungen konnten an 2 Jahre altem II nicht beobachtet werden. — I, das mehrmals mit Hydrazinhydrat (III) oder Pyridin (IV) in Ggw. von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vorbehandelt worden war, wurde grün. Gleichfalls grüne Prodd. entstehen, wenn I mit NaNO<sub>2</sub> versetzt wird, einige Tage stehen bleibt u. nach Einw. von NH<sub>3</sub> mit III behandelt wird. Der Absorptionstreifen bei 650—655 m $\mu$  verschwindet, das Maximum bei 620 m $\mu$  wird breiter, u. bei 550 u. 520 m $\mu$  tritt eine Absorptionsverstärkung auf. Die Verss. werden in Beziehung zu der inzwischen widerlegten Auffassung gebracht, daß I u. Cytochrom reversibel ineinander umgewandelt werden können. (Biochem. Z. 311. 426—27. 11/5. 1942. Hoppenlau, Stuttgart, Gewerbliche Berufsschule.)  
SCHELER. 4957

**S. Robinson und P. M. Harmon**, *Die Wirkungen des Trainings und der Gelatine auf bestimmte Faktoren, die die Muskelarbeit begrenzen*. 9 nicht athlet. Männer im Alter von 18—22 Jahren wurden für das Laufen während einer Periode von 26 Wochen trainiert. 6 von ihnen nahmen 60 g Gelatine täglich von der 9. bis 15. Woche u. 3 dieselbe Menge von der 15.—21. Woche. Bestimmt wurden: O<sub>2</sub>-Verbrauch, Milchsäure im Blut, Stickstoff- u. Kreatininausscheidung, Blutzucker. Die mit dem Training verbundenen Veränderungen waren: Gleichmäßige Verbesserung zeitlich festgelegten Laufens in der Bahn, eine durchschnittliche Steigerung von 16% des maximalen O<sub>2</sub>-Verbrauchs während erschöpfender Arbeit, eine Steigerung im Milchsäuremechanismus für Kontraktionen bei Sauerstoff-debt, eine Verbesserung von 8% in der Leistungsfähigkeit beim Laufen u. eine leichte Zunahme der Kreatininausscheidung während des ersten Teiles der Trainingsperiode. Das Training hat nur einen geringen Einfl. auf den Grundstoffwechsel. Keine der geprüften Funktionen wurde durch Gelatine beeinflusst u. auch die Stoffwechselunterss. ergaben keine Wrkg. der Gelatine. (Amer. J. Physiol. 133. 161—69. 1/5. 1941. Bloomington, Indiana Univ., Dep. of Physiol.)  
LANGECKER. 4597

**P. Je. Djablowa**, *Einfluß des Veratrins auf die Kaliumkontraktur des quergestreiften Muskels*. Die Angaben von BACQ (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 58. [1939.] 59.) über die Empfindlichkeitssteigerung des M. rectus abdominis des Frosches gegen K-Ionen unter dem Einfluß von Veratrin werden bestätigt. Veratrin 1:1000000 unterstützt den Eintritt der Kontraktur bei der Einw. unterschwerlicher Konz. von K-Ionen auf den Muskel. Diese Kontraktur zeichnet sich nicht nur durch ihre Dauer, sondern auch durch ihre Amplitude aus, was vermutlich durch die große Zahl von ton. Fasern im Muskel erklärt werden kann. Novocain unterdrückt die Kontraktur in einer weit geringeren Konz. (1:50000) als bisher bekannt war. (Физиологический Журнал СССР [J. Physiol. USSR] 32. 647—50. 1946. Leningrad, Pädiatr. Inst., Lehrstuhl für Pharmakol.)  
FRANKE. 4597

**Pei-Yen Chang und Fong-Yen Hsu**, *Die chemische Reizbarkeit des isolierten Dünndarms des Kaninchens*. Die Beweglichkeit des isolierten Dünndarms beim Kaninchen wurde in TYRODE-Lsg. registriert. Mehrere Stücke aus verschied. Teilen des Dünndarms wurden von Zeit zu Zeit der Einw. verschied. chem. Reizmittel ausgesetzt, wobei die unteren Stücke empfindlicher gegenüber Acetylcholin u. die oberen gegen Adrenalin sind. Der Grad der Empfindlichkeit wird durch Schockwrkg. u. Asphyxie bestimmt. Die Reizwrkg. von Eserin, Histamin, Pilocarpin u. Cholin sowie die Depressionswrkg. von Atropin, K u. Mg ist in allen Teilen gleich. Die Differenz der Reizbarkeit des Dünndarmmuskels gegenüber Neurohormonen ist



wahrscheinlich eine ursprünglich vorhandene Eig. der Muskelfasern des Dünndarms. (Quart. J. exp. Physiol. cognate med. Sci. 31. 299—310. April 1942. Chengtu, China, Nat. Central Univ., Dep. of Physiol.) BAERTICH. 4597

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

**N. S. Finzi**, *Bevorstehende Neuentwicklungen in der Radiotherapie*. Zusammenfassende Mitt. über die Anwendung isotoper Elemente bei pathol. Erscheinungen. (Proc. Roy. Soc. Med. 37. 49—52. Dezember 1943.) BAERTICH. 4601

**P. Fischer, W. Wilbrandt und A. Liechti**, *Untersuchungen über Strahlenhämolyse*. 5. Mitt. *Weitere Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur*. Wie in den vorangehenden Mitteilungen gezeigt wurde, sind außer gewissen Hämolysen durch chem. Agentien auch die durch Röntgen- u. UV-Strahlen „osmot.“ Hämolysen, die durch ein Durchlässigwerden der normalerweise nur für Anionen permeablen Membran auch für Kationen bedingt sind. Kationen beeinflussen ihre Geschwindigkeit gemäß ihren Diffusionsgeschwindigkeiten, Anionen wirken ebenfalls, doch tun sie dies durch Permeabilitätsänderungen der Membran. Unterss. der Temp.- u. Konz.-Abhängigkeit der Schwellungsgeschwindigkeit der Zellen in Salicylat- u. verschied. K-Salzlsgg. stehen in Übereinstimmung mit der Annahme einer Ionenadsorption als Vorbedingung der Membrandenaturierung. Auch die durch Röntgenstrahlen verminderte Beschleunigung der Schwellung bei tiefen Temp. fügt sich dieser Anschauung ein. Die absol. Geschwindigkeit der Röntgen- u. UV-Hämolyse wird durch erhöhte Temp. während der Bestrahlung erhöht. Die Zunahme der Schwellungsgeschwindigkeit mit der Temp. ist bes. stark in der Gegend von 50°. (Strahlentherapie 74. 533—50. 31/3. 1944.) JUNKMANN. 4601

**W. M. Dale**, *Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf Lösungen von Acetylcholin und Ähnlichkeit mit dem Auftreten des Verdünnungs- und Schutzphänomens der Enzyme*. Vf. hatte früher gezeigt, daß Enzyme durch Röntgenbestrahlung inaktiviert werden können, wobei verdünnere Lsgg. vergleichsweise empfindlicher als konzentrierte sind, u. die Ggw. anderer organ. Substanzen eine Schutzwrkg. ausübt (W. M. DALE, C. 1941. I. 3233; C. 1942. II. 2804). Als Vertreter einer organ. biol. aktiv. Verb., die weder Protein noch Enzym ist, konnte das gleiche Verh. gegen Röntgenbestrahlung auch beim *Acetylcholin* gefunden werden. Glucosezusatz hemmte die Strahlenwirkung. Die Inaktivierung wurde am Froscherzen geprüft. (J. Physiology 102. 50—54. 1943. Manchester, Christie Hosp. and Holt Rad. Inst.) LOCH. 4601

**S. Koeppen**, *Therapeutische Erfahrungen mit Ultraschall*. (Vgl. H. G. SCHOLTZ, Therap. d. Gegenwart 84. [1943.] Nr. 11/12.). Vf. berichtet über therapeut. Mißerfolge bei Ischias, Gelenkerkrankungen, Asthma bronchiale u. Lungenemphysem bei Anwendung von Ultraschall (US), die auf die Abnahme der US-Intensität beim Durchgang durch das menschliche Fettpolster zurückgeführt werden. (Therap. d. Gegenwart 85. 116—17. Mai/Juni 1944. Greifenberg/Pommern, Kreiskrankenhaus.) DOSSMANN. 4601

**A. F. Graham, T. B. B. Crawford und G. F. Marrian**, *Die Wirkung von Arsenwasserstoff auf das Blut. Beobachtungen über die Natur des fixierten Arsens*. Bei Kaninchen, die durch Inhalation mit  $AsH_3$  (0,46—0,95 mg/Liter) vergiftet werden, lagen 50—100% des im Blut fixierten As in nicht dialysierbarer Form vor. Wurde Kaninchenblut in vitro mit  $AsH_3$  behandelt, so waren nur 47—60% u. nach der Behandlung von Lsgg. von krist. Pferdehämoglobin nur 33—41% nicht dialysierbar. In allen Fällen lag das dialysierbare As fast vollständig als  $As^{3+}$  vor, wie Unterss. mit Na-Äthylxanthat ergaben. Der nicht dialysierbare Anteil des As ist zwischen  $pH$  2 u. 11 stabil, wird jedoch bei  $pH$  1 u. 13 durch Pyridin,  $K_3Fe(CN)_6$  u. Erhitzen bis zu 70—80% in dialysierbares  $As^{3+}$  überführt. Das nicht dialysierbare As scheint demnach in 2 Formen vorzuliegen. (Biochem. J. 40. 256—60. 1946. Edinburgh, Univ., Dep. of Med. Chem. and of Materia Medica.) KRUSEN. 4606

**Adam Deutsch und Gunnar Lundin**, *Wirkungen von geringen Mengen Barium am Herzmuskel*. Sehr kleine Mengen von Barium ( $0,3 \cdot 10^{-7}$  Mol/ml) regen die autonome Muskelarbeit des Herzventrikels beim Frosch an. Diesem geht eine Verbesserung der Erregbarkeit voraus. Weder Ca noch Mg können einen solchen Effekt hervorrufen. Sr erreicht erst mit 50mal größeren Konz. den gleichen Effekt wie Ba. Adenosintriphosphat hat in einer Konz. von  $1,8—3,6 \cdot 10^{-6}$  Mol/ml keine Wrkg. am Herzmuskel.  $3,6—7,2 \cdot 10^{-6}$  Mol/ml Kreatinphosphat verursachten eine 50%ig.

Senkung der mechan. Muskelarbeit des Herzens.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , Na-Pyrophosphat u. -Metaphosphat ( $3,6-7,2 \cdot 10^{-6}$  Mol/ml) bewirken eine lang reversible Herabsetzung der Kontraktionskraft; Orthophosphat setzt die Kontraktionsstärke nur leicht herab.  $\text{BaCl}_2$  ( $10^{-7}$  Mol/ml) verhindert die Wrkg. von Acetylcholin am Froscherzventrikel. (Acta physiol. scand. 11. 373—79. 20/6. 1946. Lund, Univ., Dep. of Physiol.)  
KIMMERLE. 4606

Ross A. Gortner jr., J. S. Restarski, J. G. Bieri und C. M. McCay, *Der Einfluß einiger Faktoren auf die zerstörende Wirkung von Säuregetränken auf die Zähne von weißen Ratten und Hamstern*. Vf. geben jungen Ratten u. Hamstern Säurelsgg. zu trinken u. stellen mkr. Veränderungen an den Molaren fest. Es wird die Wrkg. von reiner  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Milch- u. Citronensäurelsg. vom  $\text{pH}$  2,6, von solchen mit Zusatz von Glucose, Saccharose, Maltose, Lactose u. Saccharin u. solchen mit Zusatz von NaF untersucht. Die Säuren greifen die Zähne gleichmäßig an, bis auf Citronen- u. Milchsäure, die bei Ratten die unteren Molaren stärker schädigen. Zuckerzusatz mit Ausnahme der Lactose erhöht die destruktive Wrkg. der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Die Wrkg. der anderen Säuren wird durch Zuckerzusatz nicht beeinflusst. Fluorid setzt die schädigende Wrkg. herab. In vitro-Verss. mit menschlichem Zahnschmelz zeigen teils ähnliche, teils entgegengesetzte Wirkungen. (Arch. Biochemistry 8. 405—14. 1945. Bethesda, Md., National Naval Med. Center, Naval Med. Res. Inst.)  
MASSMANN. 4607

Philip Hitchcock und Erwin E. Nelson, *Über den Stoffwechsel von Paraldehyd*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1946. II. 301.) Die Mitt. betrifft Verss. über die Ausscheidungsgeschwindigkeit u. -menge von in verschied. Weise applizierten, wechselnden Dosen von Paraldehyd (I) durch die Lungen gesunder u. mit  $\text{CCl}_4$  vergifteter Mäuse. Bei gesunden u. vergifteten Mäusen sind Ausscheidungsgeschwindigkeit u. -menge Funktionen der Dosen. Doch liegen bei den vergifteten Mäusen die Beträge wesentlich höher; dasselbe ist der Fall bei intraperitonealer gegenüber oraler Applikation. Der Abbau von I ist immer größer als die Ausscheidung durch Expiration u. bei gesunden Mäusen für mittlere u. kleine Dosen annähernd proportional der Dosis. Oberhalb eines Dosenmaximums von ca. 500 mg/kg bleibt die Abbaquote, vermutlich zufolge einer Sättigung u. Kapazitätsgrenze, konstant. Vergiftete Tiere zeigen ein stark red. u. immer konstant bleibendes Abbauvermögen; insbes. nach intraperitonealer Injektion zufolge eingetretener Leberschäden. Die Theorie der Vf. über den mutmaßlichen Abbau des I in Richtung  $\text{I} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2$  bleibt noch Hypothese u. konnte im Hinblick auf die  $\text{CH}_3\text{CHO}$ -Stufe unter Beibehaltung des Verf. nicht bestätigt werden, da sich der  $\text{CH}_3\text{CHO}$  zufolge seines etwa 4mal rascheren Abbaus dem Nachw. entzieht. Doch macht die Tatsache, daß die Acetylierung von Sulfanilamid durch I beschleunigt wird, die Existenz der  $\text{CH}_3\text{CHO}$ - bzw.  $\text{CCH}_3\text{COOH}$ -Stufe möglich u. wahrscheinlich. Vergleichende Unterss. über den I-Gehalt des Gesamtorganismus, des Blutes u. der Atemluft nach gleichen Dosen u. zu gleichen Zeiten zeigten völlig analoge Ergebnisse bei den gesunden Tieren einerseits u. den kranken andererseits (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 79. 286—94. Dez. 1943. New Orleans, Tulane Univ., Dep. of Pharmacol.)  
C. O. LAUBSCHAT. 4607

Alfred H. Lawton, Thomas R. Sweeney und H. C. Dudley, *Die Toxikologie des Acrylonitrils (Vinylcyanid)*. 3. Mitt. *Die Bestimmung der Thiocyanate im Blut und Urin*. Angabe einer Meth. zur genauen Best. kleiner Mengen von Thiocyanaten (I) in Körperflüssigkeiten. I wird nach den Unterss. von LANG (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 34. [1894.] 247.) 16—24 Std. nach oraler Gabe verschied. Nitrile im Urin ausgeschieden, so daß die Best. von I im Blut u. Urin ein Indicator für Acrylonitril (II)-Absorption sein kann. Hunde, die 4 Std. lang II-Konz. von 24, 40 u. 60 ppm ausgesetzt waren, zeigen einen signifikanten I-Anstieg im Serum unmittelbar nach der Exposition u. einen ebensolchen im Urin 24—48 Std. nach der Exposition. I-Bestimmungen im Serum u. Urin bei Arbeitern, die Acrylonitril ausgesetzt waren, werden berichtet zur Vermeidung gefährlicher Nitrilabsorptionen. (J. ind. Hyg. Toxicol. 25. 13—19. Jan. 1943. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Div. of Ind. Hyg.)  
ZELLER. 4607

E. E. Howe, Klaus Unna, Grace Richards und A. O. Seeler, *Über die Verträglichkeit von Mischungen natürlicher und racemischer Aminosäuren nach intravenöser Injektion bei Hunden*. Die Aminosäuren (I) werden in dest. W. bei 70° gelöst u. die Lsgg. mit NaOH auf  $\text{pH}$  6—7 eingestellt. Der N-Geh. schwankte zwischen 1,0 bis 1,1 g/100 cm<sup>3</sup> Lösung. Bei Ersatz von l-(+)-Leucin durch das racem. Prod. zeigen mehrere Verss.-Tiere Brechreize. Der Zusatz von Glycin erhöht die Verträglichkeit



wesentlich. *dl*-Methionin wird am schlechtesten vertragen. Allg. eignen sich die natürlichen I besser als die synthet. Prodd.; so wird auch die relativ gute Verträglichkeit der Mischungen mit natürlichen I durch Zugabe kleiner Mengen racem. I stark herabgesetzt. (J. biol. Chemistry 162. 395—401. März 1946. Rayway, N. J., Merck Inst. for Therapeutic.)  
BAERTICH. 4607

Carl Niemann und M. M. Rapport, *Die Toxizität von 3-Fluor-d-(+)- und -l-(-)-tyrosin. N-Benzoyl-3-fluor-dl-tyrosin (I), C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ONF, F. 178—179° (Essigester Lignoïn), aus 3-Fluor-dl-tyrosin (II); 66% (Ausbeute). — 3-Fluor-l-(-)-tyrosin (III), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NF, F. 278—279° (Zers. ab 265°, aus W.),  $[\alpha]_D^{25} = -5,7°$  (in 4%ig. HCl), durch 18 Std. Kochen des nachst. Anilids mit 10%ig. HCl, 48%. — N-Benzoyl-3-fluor-l-(-)-tyrosylanilid, F. 194—197° (Zers.), aus I in wss. NaOH-Na-Acetat mit Anilin, Cysteinhydrochlorid u. Papain in Ggw. von Citratpuffer durch Incubation mit Essigsäure bei pH 5,8—5,5 bei 40°, krist. nach 14 Tagen, 91%. — 3-Fluor-d-(+)-tyrosin (IV), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NF, F. 279—280° (Zers. ab 265°, aus W.),  $[\alpha]_D^{25} = 5,7°$  (in 4%ig. HCl), aus dem vorst. Filtrat nach Extraktion mit Essigester (bei pH 1—2), durch Eindampfen des Extrakts u. Verseifen des zurückbleibenden Öls mit 10%ig. HCl (18 Std. Kochen). — Die Toxizitäten von II, III u. IV sind identisch: Nach subcutanen Gaben von 4,5 ( $\times 10^{-5}$  Mol/kg) III beträgt die Mortalität bei jungen Ratten (A, 80—150 g) 0/6; von 5,0 III 0/4 (A); 6,3 III 5/10 (A) bzw. 0/8 (bei ausgewachsenen Ratten, B); von 7,5 III 4/4 (A) u. 4/8 (B). Nach Gaben von 6,3 IV ist die Mortalität 2/6 (A) u. 0/8 (B); von 7,5 IV 4/8 (B); von 6,3 II 2/6 (A) u. 0/8 (B); von 7,5 II 6/8 (B). (J. Amer. chem. Soc. 68. 1671—72. Aug. 1946. Pasadena, Calif., California Inst. of Technology, Gates and Crellin Laboratories of Chem.)  
F. J. MEYER. 4607*

Vlassios Vlassopoulos, *Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und physiologischen Wirkung von verschiedenen organischen Verbindungen. 4. Mitt. Studien zur Frage der Giftwirkung von einigen chemischen Verbindungen und eine Erklärung des Wirkungsmechanismus von chemischen Kampfstoffen.* (3. vgl. C. 1939. I. 717.) Die gegenüber Brombenzol u. Chlorbenzol höhere Toxizität von Benzylchlorid u. Xyllylbromid wird vom Vf. auf die größere Entfernung des Halogenatoms vom Benzolkern zurückgeführt. Unter Heranziehung der Valenzelektronentheorie schließt Vf. daraus auf eine höhere Beweglichkeit des Halogenatoms, wodurch es leichter in den Ionenzustand übergeht u. dadurch im Organismus höhere tox. Wrkgg. hervorruft. (Praktika Akad. Athenon 14. 41—47. 1939. [Orig.: dtsh.])  
KRUSEN. 4607

Vlassios Vlassopoulos, *Neue Richtlinien über die Herstellung von neuen Kampfstoffen.* 5. Mitt. (4. vgl. vorst. Ref.) Zur Entw. neuer chem. Kampfstoffe wird die Elektronentheorie der Valenz herangezogen. Durch Einführung von Schlüsselatomen bestimmter Natur an bestimmter Stelle eines Mol. von bestimmtem Bau läßt sich der Elektronenmechanismus des Mol. beliebig beeinflussen u. dadurch eine bestimmte schädliche Wirkung erzielen. Die Ergebnisse von Unterss. bekannter Stoffe wie Chlorpikrin u. Phosgen und Beobachtungen an 34 Verbb. vom Typ des Losts haben in Bestätigung der aufgestellten Theorie ergeben, daß die Giftwrkg. verschied. Verbb. vom Elektrochemismus ihres Mol. abhängt. (Praktika Akad. Athenon 14. 47—58. 1939. Athen, Univ., Physiolog. Inst. u. Gasmaskenfabrik Ekap. [Orig.: dtsh.])  
EISENBARTH. 4607

Z.-M. Bacq und P. Fischer, *Reaktion der Sulfhydrylgruppen des denaturierten Ovalbumins mit blasenziehenden und tränenenerregenden Stoffen.* (Vgl. C. 1946. II. 940.) Vf. untersuchten die Rk. verschied. chem. Kampfstoffe mit den SH-Gruppen von denaturiertem Ovalbumin bei einer Temp. von 37°. n/100 Brompikrin, Chlorpikrin, Allylthiocyanat u. Chloracetophenon blockieren bei pH 5,2 u. 7,2 in weniger als einer Min. 50% der SH-Gruppen. Chloracetone u. Jodacetamid reagierten deutlich langsamer.  $\beta,\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid u. dessen Sulfon waren ebenso wie Jodessigsäure u. Bromessigsäure nur noch im neutralen oder alkal. Milieu wirksam. Das  $\beta,\beta'$ -Dichlordiäthylsulfoxyd war nur bei pH 8 schwach aktiv. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 12. 575—78. Juli 1943.)  
V. PECHMANN. 4607

Riukichi Tamura, *Über die Knochenmarkveränderungen bei experimenteller Benzolanämie.* In 2 Vers.-Reihen wurden Kaninchen 0,5 bzw. 2,0 g Bzl. (MERCK) während 30—42 bzw. 7—9 Tagen subcutan injiziert. Es zeigte sich eine starke Abnahme der Bluterthrocyten u. Leukocyten. Die Befunde bei der Unters. des Knochenmarks, der Milz, Leber u. Niere werden kurz mitgeteilt. In der 2. Vers.-Reihe war eine Erythrophagie der Reticulumzellen im Knochenmark bes. auffällig. (Transactions Soc. pathol. japon. 31. 206—09. 1941. Tokio, Med. Schule, Klinik. [Orig.: dtsh.])  
R. KÖNIG. 4607

**E. Géro**, *Untersuchung über die Urinausscheidung von Epicatechin*. Von *Epicatechin*, das eine Antiskorbut. Wrkg. besitzt, werden bei Meerschweinchen, die 5 mg erhalten hatten, 65 % in 16 Std. durch den Urin ausgeschieden. Bei Menschen, die tägliche intramuskuläre Injektionen von 50 mg erhielten, wird scheinbar ein großer Teil retiniert, da nach 24 Std. nur wenig Substanz im Urin nachzuweisen ist. (Arch. int. Physiol. 54. 201—04. Sept. 1946.) KIMMERLE. 4607

**H. G. Bray, F. C. Neale und W. V. Thorpe**, *Das Schicksal gewisser organischer Säuren und Amide im Kaninchen*. 1. Mitt. *Benzoe- und Phenyllessigsäure und ihre Amide*. Vff. untersuchten den Stoffwechsel von *Benzoesäure*, *Benzamid*, *Phenyllessigsäure* u. *Phenylacetamid*, indem sie die Ausscheidung von ätherlösl. Säuren (gemessen als Hippursäure) u. reduzierender Substanzen (gemessen als Glucuronsäure) bestimmten. Es ergaben sich nur geringfügige Unterschiede zwischen Säuren u. Amidn, die zur Erklärung der pharmakol. Unterschiede der Stoffe nicht ausreichten. (Biochem. J. 40. 134—39. 1946. Birmingham, Univ., Med. School, Dep. of Physiol.) HELGE. 4607

**W. Harry Everhart und William W. Hassler**, *Aquarium-Untersuchungen über die Toxizität von DDT für die Lachsforelle, Salmo trutta*. Aquarium-Verss. über die Toxizität von DDT für Lachsforellen bei verschied. Applikationsart ergaben 50 %ig. Mortalität nach folgender Einwirkungsdauer: Emulsion (Konz. 1:2 · 10<sup>-7</sup>; 20 % DDT + 70 % Xylol + 5 % Emulsionsmittel) nach 30 Std.; wss. Suspension (1:2 · 10<sup>-7</sup>; 20 % DDT + 80 % Gesarol u. unwirksame M.) nach 64 Std.; Staub (1 · 10<sup>-7</sup>; 20 % DDT + 80 % Pyrophyllit) keine tox. Wrkg. nach 100 Stunden. Bei DDT-Lsgg. in Kerosin trat Mortalität nur ein, wenn sie wiederholt umgerührt wurden. (Trans. Amer. Fisheries Soc. 75. 59—64. 1945. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Labor. of Limnol. and Fisheries.) RANG. 4607

**Eugene P. Odum und W. T. Sumerford**, *Vergleich der Giftigkeit von DDT und vier Analogen gegenüber Goldfisch, Gambusia und Culexlarven*. Bei den Giftigkeitsverss. wurden DFDT (I), DDT (II), DBDP (III) u. DDDT (IV) in Vergleich gesetzt. Als Vers.-Tiere dienten Goldfische, Gambusien u. Culexlarven. Dabei entsprachen in p. p. m. 1 I, 0,1 II, 0,1 III u. 0,166 IV. Die absol. Abtötung bei Gambusien in gleicher Reihenfolge 4,5—7—16—54 Stunden. Bei Culexlarven wirkte III fast gleich wie II. (Science [New York] 104. 480—82. 22/11. 1946. Athens, Georgia-Univ., Dep. of Zool. and School of Pharmac.) GRIMME. 4607

**I. A. Brownlie und W. M. Cumming**, *Tetryldermitis*. 1. Mitt. *Ultraviolettbestrahlung von Tetryl (2.4.6-Trinitrophenylmethylnitramin)*. *Tetryl*, 2.4.6-Trinitrophenylmethylnitramin (I) wird bei 3std. UV-Bestrahlung (Hg-Lampe) bei p<sub>H</sub> 5,5 (ca. Epidermis-p<sub>H</sub>) u. Hauttemp. zu 80 % in das dermatitiseregende *Methylpikramid* (II) übergeführt. Längere Bestrahlung (16 Std.) zerstört II. Die Absorptionskurven von 3 Std. lang bestrahltem I u. einer Mischung aus 80 % II u. 20 % I sind identisch. *Pikrinsäure* absorbiert sehr ähnlich wie II. *m-Oxytetryl*, das keine Dermatitis verursacht, besitzt eine charakterist. Bande bei 3600 Å, auf Grund deren dessen Vorstufe, *m-Nitrotetryl* (2.3.4.6-Tetranitrophenylmethylnitramin), mit gleicher Absorption, leicht in Roh-I nachweisbar ist. *Pikramid* (III), eine dermatit. wirksame Verb., fehlt in Roh-I u. bestrahltem I. 2.4-Dinitromonomethylanilin, 2.4-Dinitrophenylmethylnitramin u. 2.4.6-Trinitrophenylnitramin, deren Absorptionskurven best. wurden, entstehen bei der I-Bestrahlung nicht. Analog der II-Bldg. bei I-Bestrahlung wird aus 2.4-Dinitrophenylmethylnitramin unter Eliminierung der N-Nitrogruppe 2.4-Dinitromonomethylanilin gebildet. Spektroskop. konnte eine Rk. zwischen III u. krist. Eialbumin (IV) wahrscheinlich gemacht werden, während das Spektr. von II oder von bestrahltem I durch IV kaum beeinflusst wurde. Ebenso erfolgt zwischen II oder III u. *l-Tyrosin* oder Haarkeratin keine Reaktion. Möglicherweise findet eine geringe Wechselwrkg. zwischen *l-Cystin* u. III statt. Die I-Dermatitis beruht anscheinend auf einer Umwandlung von I in II innerhalb der Epidermis durch UV-Lichteinw., wobei wahrscheinlich die UV-Durchlässigkeit dieser Hautschicht u. damit die photochem. Zers. von I durch die Pigmentierung beeinflusst werden. (Biochem. J. 40. 20—27. 1946. Glasgow, Royal Technical Coll.) K. MAIER. 4607

**I. A. Brownlie und W. M. Cumming**, *Tetryldermitis*. 2. Mitt. *Die Wechselwirkung von aromatischen Nitroverbindungen mit Aminosäuren und Proteinen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Zur Klärung der Dermatitisbldg. durch 2.4.6-Trinitrophenylmethylnitramin (*Tetryl*, I) wurde der Einfl. von I, *Pikrylchlorid* (II), *Pikramid* (III), *N-Methylpikramid*, 2.4.6-Trinitrophenetol (IV), 2.4.6-Trinitrotoluol, 2.3.4-Trinitrotoluol, 2.4.5-Trinitrotoluol (V) u. *Pikrinsäure* bei schwach saurem oder neutralem



PH, 37,5° u. 14tägiger Einw. auf folgende Proteine u. Aminosäuren in vitro geprüft: Krist. Eieralbumin, *l*-(—)-Cystin, *l*-(—)-Tyrosin, *l*-(—)-Histidin, *l*-(+)-Arginin, *l*-(—)-Tryptophan, *l*-(+)-Lysin, *l*-(—)-Methionin u. *l*-(+)-Glutaminsäure. Die wechselseitige Beeinflussung wurde spektrophotometr. verfolgt. I bis V vermögen unter diesen Versuchsbedingungen mit allen oder fast allen Aminosäuren der menschlichen Haut u. Eieralbumin Kondensationsprod. zu bilden. (Biochem. J. 40. 640—44. 1946. Canbarra, Australia, Australian Inst. of Anatomy.)

LEUSCHNER. 4607

L. A. Elson, F. Goulden und F. L. Warren, *Die Verteilung von Schwefel im Urin von Ratten, die mit aromatischen Kohlenwasserstoffen behandelt wurden, besonders im Zusammenhang mit der Wachstumsverzögerung.* Bei n.männlichen Ratten wurde nach intraperitonealer Injektion von Bzl. (I), Naphthalin (II), Phenanthren (III), Anthracen, 1,2-Benzanthracen, 1,2,5,6-Dibenzanthracen (IV), 3,4-Benzpyren (V), Pyren (VI) oder Chrysen im Urin die Ausscheidung von anorg. Sulfat, Ae.-lösli. Sulfat u. neutralem S nach einer modifizierten Meth. von PETERS u. VAN SYLKE (Quantitative Clinical Chemistry 2. [1932.] 894.) mit Benzidin u. die Ausscheidung von Glucuronsäure bestimmt. Anorg. Sulfat im Urin nimmt durch I u. vor allem durch II u. III am 1. u. 2. Tage nach der Injektion stark ab. Ae.-lösliches Sulfat wird bes. durch I, III- u. VI-Injektion gesteigert. Die Ausscheidung von neutralem S im Urin wird durch I gesenkt, von den übrigen KW-stoffen vor allem durch II stark erhöht. I hat auf die Zunahme des Körpergewichts keinen Einfl., die übrigen KW-stoffe bewirken Wachstumsverzögerung, die bei VI-Injektion bes. deutlich wird. IV u. V bewirken Wachstumsstillstand. II u. VII steigern die Glucuronsäureausscheidung. (Biochem. J. 39. 301—08. 1945. London, Royal Cancer Hosp., Chester Beatty Res. Inst.)

H. SCHEURLEN. 4607

F. Bielschowsky, *Ein Stoffwechselprodukt von 2-Acetamidofluoren.* Aus dem Urin von Ratten, die mit der Nahrung täglich 4—6 mg 2-Acetamidofluoren (I) erhielten, konnten 5—8% (bezogen auf verfüttertes I) 2-Acetamido-7-oxyfluoren (II) als Stoffwechselprod. von I isoliert werden. Die Ausscheidung von II hört 2—3 Tage nach Beendigung der I-Verfütterung auf.

Versuche (FF. unkor.): Isolierung von 2-Acetamido-7-oxyfluoren; der Ae.-Extrakt (250 cm<sup>3</sup> Ae. u. 10 cm<sup>3</sup> A.) aus dem Urin (1 Liter wurde eingengt, mit verd. HCl u. W. gewaschen u. nach weiterem Einengen in W. gegossen, die ausgeschiedenen Kristalle aus verd. Eisessig, dann aus verd. A. umkrst. — 7-Oxy-2-nitrofluoren, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, F. 250° (Toluol), durch Diazotieren von 7-Amino-2-nitrofluoren u. Verkochen. — 2-Amino-7-oxyfluoren, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON, F. 271° (Zers.; verd. A.), durch Kochen vorst. Verb. (1 g) mit Zn-Staub (5 g) u. CaCl<sub>2</sub> (1 g) in 80%ig. Alkohol. — 2-Acetamido-7-oxyfluoren (II), C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, F. 232° (verd. A.), durch Acylierung vorst. Verb. mit Na-Acetat/Eisessig; diese Verb. erwies sich im Misch-F., in den Absorptionsspektren u. ihrer Farbrk. mit Nitrit (mit der sich noch 20% II nachweisen lassen) als ident. mit aus Rattenurin isoliertem II. (Biochem. J. 39. 287—89. 1945. Sheffield, Univ., Dep. of Pathol. and Cancer Res. Lab.)

H. SCHEURLEN. 4607

R. T. Williams, *Untersuchungen über Entgiftung.* 5. Mitt. *Die Darstellung von Glucuron aus Ammoniummenthylglucuronat.* (4. vgl. C. 1941. I. 924.) Es wird eine neue Meth. zur Darst. von Glucuron (*D*-Glucuronsäure- $\gamma$ -lacton) (I) beschrieben, das aus dem Ammoniummenthylglucuronat (II) des Kaninchenharns nach Verfütterung von *DL*-Menthol (III) isoliert wird. Tiere, die 3 g III per os erhalten hatten, entwickelten in ihrem 30—40 Std.-Harn 1,4 g/g III Rohprod. an II, aus welchem nach hydrolyt. Spaltung mit 0,4 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Abtrennung von III durch Wasserdampf-Dest. I in 39—40%ig. Ausbeute, bezogen auf III, erhalten wird. (Biochem. J. 34. 272—75. 1940. Birmingham, Hosp. Centre, Med. School, Physiol. Dept.)

LAFFERENZ. 4607

J. Shelswell und R. T. Williams, *Untersuchungen über Entgiftung.* 6. Mitt. *Estersulfatbildung nach Verabreichung von Sulfanilamid an Kaninchen.* (5. vgl. vorst. Ref.) Die Ausscheidung von Estersulfat (I) im Urin steigt beim Kaninchen nach Verabreichung von Sulfanilamid (II) annähernd proportional der Dosis (0,2—1,0 g/kg) an. Nimmt man an, daß im Organismus aus 1 Mol II auch 1 Mol I gebildet wird, so werden 6—12% der verabreichten Menge von II im Kaninchen oxydativ verändert u. als I ausgeschieden. Etwa 25% von II erscheinen im Harn als Acetylsulfanilamid in Form eines mit Phosphat gemischten Sedimentes. *p*-Aminophenol u. *p*-Oxyaminobenzolsulfonamid konnten nicht im Harn nach II nachgewiesen werden; in vielen Fällen trat eine diuret. Wrkg. auf. (Biochem. J. 34. 528—31. 1940.)

LAFFERENZ. 4607

R. T. Williams, *Untersuchungen über Entgiftung*. 7. Mitt. Die biologische Reduktion von *l*-Menthon zu *d*-Neomenthol und von *d*-Isomenthon zu *d*-Isomenthol im Kaninchen. Die Bindung von *d*-Neomenthol an Glucuronsäure. (6. vgl. vorst. Ref.) Es werden die Veränderungen von *l*-Menthon (I), *d*-Isomenthon (II) u. *d*-Neomenthol (III) im Stoffwechsel des Kaninchens untersucht. 30—40% des verabreichten I werden innerhalb von 2 Tagen unter Red. der Ketogruppe als Oxyverb. an Glucuronsäure gebunden im Harn ausgeschieden. 10—15% I lassen sich aus dem schwach ammoniakal. Harn nach Sättigung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  leicht als *Ammonium-d-neomenthylglucuronat* (IV) isolieren. IV:  $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Nadeln aus wss. Aceton.  $[\alpha]_D^{25} -5,9^\circ$  ( $c = 2$ ; W.), Trocknen bei  $110^\circ$  gibt  $\text{H}_2\text{O}$ -freies Salz. Aus IV wurde *d*-Neomenthylglucuronid (V),  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , F.  $145^\circ$ , dünne Nadeln, wenig lösl. in kaltem, gut lösl. in heißem W., A. u. Ae.,  $[\alpha]_D^{25} -15^\circ$  ( $c = 1,4$ ; A.) u.  $[\alpha]_D^{25} -10^\circ$  ( $c = 1$ ; 0,8 n NaOH). Hydrolyse von V gab III, dessen *Dinitrobenzoylderiv.*  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ , F.  $155^\circ$ , Nadeln aus A.,  $[\alpha]_D^{25} +23,6^\circ$  ( $c = 0,9$ ; Chlf.). II wird im Organismus des Kaninchens ebenfalls red.; als Red.-Prod. wird *d*-Isomentholglucuronid, F.  $124-125^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} -42,9^\circ$  ( $c = 1$ ; A.) isoliert. III wird zu 67—68% im Harn als Glucuronid ausgeschieden u. stimmt mit der früher bei *d*-Menthol (70%) u. *d*-Isomenthol (65%) gefundenen Ausscheidungsquote überein. Eine Meth. zur quantitativen Best. von gebundener Glucuronsäure im Harn nach Verabreichung von Mentholderiv. unter Anwendung von SHAFFER-HARTMANN-Reagens wird beschrieben. (Biochem. J. 34. 690—97. 1940.) LAFFERENZ. 4607

H. G. Sammons und R. T. Williams, *Untersuchungen über Entgiftung*. 14. Mitt. Die Umwandlung von *Veratrumaldehyd* und *Veratrumensäure* im Kaninchen. (13. vgl. C. 1945. II. 1066.) Die Unters. des Verh. von *Veratrumaldehyd* (I), *Veratrumensäure* (II) u. *Anisaldehyd* (III) im Kaninchenorganismus ergab, daß ca. 70% der I-Dosis als II (ca. 28%) u. *Veratroylglucuronid* (IV) (ca. 38%) im Harn erfaßt werden können. Infolge der Instabilität von III im Urin haftet dem II:IV-Verhältnis eine gewisse Unsicherheit an. 70% zugeführter II finden sich als freie II (ca. 41%) u. als IV (ca. 28%). Aus I entsteht demnach mehr IV als aus II. In geringer Menge erscheint als Umwandlungsprod. von I u. II *Brenzkatechin*, auf das die kleine Zunahme der Ester-sulfat-Ausscheidung zurückzuführen ist. *Vanillinsäurederiv.*, *Veratroyl* u. *Protocatechusäure* waren im Harn nicht nachweisbar. Nach III-Verfütterung wurde aus dem Harn *Anisoylglucuronid* (V) isoliert.

Versuche: *Veratroylglucuronid* (IV),  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , F.  $169-170^\circ$  (W.); 1620 cm<sup>3</sup> 24-Std.-Harn (10 Kaninchen, je Tier 2 g I) mit Eisessig ansäuern, mit 400 cm<sup>3</sup> gesätt. n. Pb-Acetat behandeln, zentrifugieren, Überstand mit  $\text{NH}_3$  schwach alkal. stellen, 500 cm<sup>3</sup> gesätt. bas. Pb-Acetat zusetzen, aus abzentrifugiertem Nd. Pb mit  $\text{H}_2\text{S}$  entfernen, Filtrat belüften, bei  $0^\circ$  Krist.; 11 g; nach Verfüttern von 2 g II 0,5 g IV. Bei Einw. von 1,5 Moläquiv. NaCN auf eine 1%ig. IV-Lsg. erfolgte eine Änderung der Drehung von  $[\alpha]_D^{25} -13,4^\circ \rightarrow 1^\circ$  (110 Min.). — *Veratroylglucuronidmethyl ester* (IVa),  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ , F.  $167^\circ$ ; mittels  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , methanol. HCl oder  $\text{CH}_3\text{J} + \text{Ag}_2\text{O}$ ;  $[\alpha]_D^{25} -9,9^\circ$  ( $c = 1$ ; W.). *Triacetylderiv.*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$ , F.  $144,5^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} -31,3^\circ$  ( $c = 0,9$ ;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Verss. zur vollständigen Methylierung von IVa mit  $\text{CH}_3\text{J}$ /Ag<sub>2</sub>O gaben Gemische mit zu niedrigem  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gehalt. — Isolierung von *Brenzkatechin*, als *Tetrabromverb.*,  $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}_4$ , F.  $188^\circ$ ; bas. Pb-Acetat-Fällung von Harn nach I-Verfütterung mit  $\text{H}_2\text{S}$  behandeln, IV isolieren, Mutterlaugen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  alkal. machen, kontinuierlich mit Ae. extrahieren, Ae. entfernen, sirupösen Rückstand mit  $\text{CCl}_4$  extrahieren, mit einigen Tropfen  $\text{Br}_2$  versetzen, beim Stehen gelbliche Nadeln. — *Anisoylglucuronid* (V), 24 Std.-Harn (6 Kaninchen, je Tier 2 g III) wie bei der IV-Isolierung aufarbeiten; gelatinöse M., getrocknet amorphes, saures, rechtsdrehendes, BENEDICT-Reagens reduzierendes Pulver; 1,5. *Triacetylanisoylglucuronidmethyl ester*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_{12}$ , F.  $158^\circ$ ; grobe Nadeln (wss.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_D^{25} -20,5^\circ$  ( $c = 1,2$ ; Chlf.). (Biochem. J. 40. 223—27. 1946. Birmingham, Univ., Dep. of Physiol.; Liverpool, Univ., Dep. of Biochem.) K. MAIER. 4607

Gerald K. Ashby, *Die Wirkung von intravenös angewandtem Lecithin*. 13 handelsübliche Muster von *Lecithin* (I) führten bei intravenöser Injektion einer 7%ig. koll. Lsg. in Dosen von 1,75 g/kg Körpergew. zum Tode der Versuchstiere (Kaninchen). Es wird kurz eine Meth. zur Darst. von I aus Eidotterpulver beschrieben: zuerst Extraktion mit Aceton (II) zur Entfernung des Fettes, dann Extraktion mit A., wobei rohes I erhalten wird. Nach Dest. des A. im Hochvakuum wird der Rückstand in Ae. gelöst u. mit II das I gefällt. Diese Operation wird mehrmals wiederholt. Ausbeute: 11%, gerechnet auf angewandtes Eigelbpulver. Das nach dieser Meth. gewonnene I wirkt in Dosen von 3,5 g/kg noch nicht tox. auf Kaninchen.



Erst beim Stehen an der Luft gewinnt I tox. Eigg., ebenso bei höherer Temperatur. Aufbewahrt unter Hochvakuum nimmt I innerhalb von 228 Tagen keinen tox. Charakter an. Über das Cd-Salz gewonnenes I enthält so viel Cd, daß hierdurch eine Vergiftung hervorgerufen werden kann. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 61. 13—15. Jan. 1946. Evansville, Ind., Mead Johnson & Co., Dep. of Nutrition Res.)

R. KÖNIG. 4607

**Willis M. van Horn und Max Katz, Pyridylquecksilberacetat als Prophylacticum in der Fischzucht.** Bei einem Testvers. mit *Notropis atherinoides*, in dem 52% der Kontrolltiere innerhalb von 5 Tagen starben, überlebten nach Zugabe von 0,05 ppm von Pyridylquecksilberacetat 75%, nach 0,1 ppm 78% u. nach 0,15 ppm 96% der Versuchsfische. Es gelang nicht, die Ursache des Fischsterbens festzustellen, doch wird ein Befall mit der Ciliate *Cyclochaeta* u. Diplokokken für wahrscheinlich gehalten. (Science [New York] 104. 557. 6/12. 1946. Appleton, Wis., Inst. of Paper Chem.)

ZELLER. 4610

**Albert B. Sabin und Joel Warren, Die heilende Wirkung verschiedener Goldverbindungen auf die experimentelle wuchernde chronische Arthritis bei Mäusen.** Anorgan. u. organ. (aliphatisch. u. aromatisch.) Au-Verbb. üben einen heilenden Einfl. auf die chron. Arthritis bei Mäusen aus, die experimentell durch einen filtrierbaren Mikroorganismus der Pleuropneumoniegruppe erzeugt wurde. Koll. Au war unwirksam, dagegen zeigt eine unlösl. Au-Verb., Ca-Aurothioglykolat, einen guten Effekt über lange Zeit hinaus. Die Krankheit verschwindet bei 96% der Fälle. Die Toxizität u. therapeut. Wirksamkeit hängen von verschied. Eigg. derselben Komponente ab. Sie wird rechner. dargestellt durch die Beziehung (minimale DL)/(minimale Heildosis). Dieser Quotient liegt bei 2 für *Sanocrysin* (Na-Au-Thiosulfat) u. bei 30 für *Myochrysin* (Na-Au-Thiomalat). (J. Bacteriol. 40. 823—56. Dezember 1940. Cincinnati, Univ., Dep. of Ped., Children's Hosp.)

BAERTICH. 4610

**Carl E. Anderson, W. E. Cornatzer und James C. Andrews, Die Rolle der Leber beim Stoffwechselabbau von Chinin.** (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 79. 62—69. Sept. 1943. Chapel Hill, Univ. of N. C., School of Med., Dep. of Biol. Chem.)

LÜPNITZ. 4610

**A. Spinks, Mary M. Tottey und B. G. Maegraith, Pharmakologie des Paludrins und einiger anderer neuer Antimalariamittel.** Vff. untersuchen die Resorption, Verteilung u. Ausscheidung von Verb. 3349 (2-p-Chloranilino-4-diäthylaminoäthylamino-6-methylpyrimidindihydrochlorid), Verb. 4430 (N<sup>1</sup>-p-Chlorphenyl-N<sup>5</sup>-methyl-N<sup>5</sup>-isopropylbiguanidacetat) u. Paludrin (I) (N<sup>1</sup>-p-Chlorphenyl-N<sup>5</sup>-isopropylbiguanidhydrochlorid) an Ratten u. fanden, daß die pharmakol. Eigg. dieser Substanzen qualitativ denen des *Mepacrin*s (*Atebrin*) ähnelten. Verss. am Menschen ergaben, daß von einer Einzelgabe von 50 bzw. 500 mg I bis zu 50% im Urin ausgeschieden wurden. (Biochem. J. 40. I. 1946.)

HELGE. 4610

**Hilary M. Dewey und A. Wormall, Untersuchungen über Suramin (Antrypol: Bayer 205).** 5. Mitt. Die Verbindung des Heilmittels mit dem Plasma und anderen Proteinen. (4. vgl. C. 1940. I. 748.) Die feste Bindung von Suramin (I) an die Serumproteine läßt sich auch durch längere Extraktion mit verschied. Lösungsm. (wss. A. sowie Methanol) nicht völlig lösen. Von anderen Proteinen wie Gelatine oder Casein (II) wird I stärker als von den Serumproteinen gebunden. HCl-hydrolysiertes I wird von den Serumproteinen nicht mehr, teilweise aber von II gebunden, jedoch in viel geringerem Maße als unhydrolysiertes I. Die Injektion von Kaninchen mit I führte zu einem Anstieg der Gesamtamine in Organen u. Körpergeweben, während hydrolysiertes I keine Wrkg. zeigte. (Biochem. J. 40. 119—24. 1946. St. Bartholomew's Hosp., Med. Coll., Dep. of Chem. and Biochem.)

NEHRING. 4610

**E. K. Marshall jr., Die experimentelle Grundlage der Chemotherapie für die Behandlung bakterieller Infektionen.** In der Übersicht werden an Hand verschied. Sulfonamide Toxizität u. Überlebensrate in Verb. mit der Blutkonz. dargestellt. (Bull. New York Acad. Med. [2] 16. 723—31. Dez. 1940. Johns Hopkins Univ., Dep. of Pharmacol. and Exp. Therapeut.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4610

**Harold Thomas Hyman, Hochdosierte Chemotherapie durch intravenösen Dauertropfeinlauf.** In der Übersicht wird auf die Erfolge mit relativ hochdosierten chemotherapeut. wirksamen Mitteln (Sulfonamide u. arsenhaltige Substanzen) bei intravenösen Dauertropfeinlauf hingewiesen. — 43 Literaturangaben. (Bull. New York Acad. Med. [2] 17. 135—53. Febr. 1941. Mount Sinai Hosp.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4610

**Kurt A. Oster und Michael G. Mulinos**, *Gewebealdehyde und ihre Reaktion mit Aminen*. Die aus dem Stoffwechsel höherer Fettsäuren stammenden Gewebealdehyde werden als Plasmal bezeichnet; sie werden aus dem Plasmalogen durch Einw. von Säuren oder Hg-Chlorid in Freiheit gesetzt u. können dann mittels Fuchsin-schwefel-säurefärbung im Gewebe nachgewiesen werden. In Ggw. von Aminen verschwindet infolge Bldg. SCHIFFScher Basen die Färbung, u. zwar um so schneller, je näher der  $pH$ -Wert der Unters.-Lsg. dem Neutralpunkt liegt u. wird im alkal. Bereich überhaupt nicht mehr beobachtet. Vff. folgern, daß die Wrkg. der Sulfonamide z. T. auf der Bldg. SCHIFFScher Basen mit den Bakterienaldehyden beruht, eine Hypothese, die durch den bereits bekannten Antagonismus der p-Aminobenzoessäure mit den Sulfonamiden ihre Stütze findet. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80. 132—38. Febr. 1944. New York, Columbia Univ., Coll. of Physic. and Surg., Dep. of Pharmacol.) H. P. FIEDLER. 4610

**Hattie E. Alexander**, *Die Behandlung der bakteriellen Meningitis*. Bei Meningitiden, welche durch H. influenzae u. durch Pneumokokken hervorgerufen sind, wird eine Kombinationsbehandlung mit Sulfonamiden u. antikörperhaltigem Serum vorgeschlagen, während bei Meningokokkenmeningitis meist die Therapie mit Sulfanilamid u. Sulfapyridin ausreicht. (Bull. New York Acad. Med. [2] 17. 100 bis 115. Febr. 1941. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, Dep. of Diseases of Children.) WOLFGANG ALBRECHT. 4610

**Perrin H. Long**, *Die klinische Verwendung von Sulfanilamid und seiner Derivate bei der Behandlung und Prophylaxe gewisser Infektionen*. Die klin. Verwendung von Sulfanilamid, Sulfapyridin u. Sulfathiazol bei verschied. Infektionskrankheiten wird ausführlich dargestellt. Auf die Möglichkeit tox. Rkk. wird hingewiesen. (Bull. New York Acad. Med. [2] 16. 732—50. Dez. 1940. Johns Hopkins Univ.) WOLFGANG ALBRECHT. 4610

**P. S. Pelouze**, *Gonorrhoe beim Mann*. Es wird auf die Bedeutung von Sulfathiazol, Sulfapyridin u. Sulfanilamid in der Behandlung der Gonorrhoe des Mannes hingewiesen u. betont, daß Heilung der klin. Symptome ein „Trägertum“ nicht ausschließt. (Bull. New York Acad. Med. [2] 17. 39—44. Jan. 1941. Univ. of Pennsylvania.) WOLFGANG ALBRECHT. 4610

**Frank Alexander**, *Eine Untersuchung der Verteilung von Sulfanilamid*. Die Konz. an Sulfanilamid (I) im Blut, eine Std. nach intravenöser Injektion, entspricht der Verteilung der Droge in der Körperflüssigkeit. Das scheinbare Vol. der Verteilung, berechnet 6 Std. nach der Injektion, wird größer als das Körpervolumen. Im Harn kann nur ein Teil der verabreichten Dosis wiedergefunden werden. Best. von I nach intravenöser Injektion in den Organen von Kaninchen nach verschied. Zeiten ergab eine höhere Konz. in der Leber u. der Niere als im Blut. Ungefähr 30% von I wurden im Körper zerstört u. konnten auch nach Diazotierungsvers. nach der Hydrolyse nicht aufgefunden werden. (Quart. J. exp. Physiol. cognate med. Sci. 32. 21—28. Mai 1943. Edinburgh, Univ., Dep. of Pharmacol.) BAERTICH. 4610

**R. T. Williams und I. Ansell**, *Die Auffindung von 3-Oxysulfanilamid im Urin von mit Sulfanilamid behandelten Patienten*. Vff. weisen im Urin von Patienten, die wegen Erkrankungen der Harnwege 24,5 bis 44 g Sulfanilamid (I) erhalten haben, 3-Oxysulfanilamid (II) nach: Der eingeengte, mit HCl hydrolysierte u. neutralisierte Urin wird mit Ae. extrahiert u. auf diese Weise von der Hauptmenge I befreit. Die Trennung des II von I u. Salicylsäure geschieht auf chromatograph. Wege ( $Al_2O_3$ -Säule). Der mit Ae. bei Ggw. von  $FeCl_3$  geschüttelte wss. Auszug hat rubinrote Färbung mit einer Maximalabsorption bei 530  $m\mu$ , womit die Ggw. von II angezeigt wird. (Biochem. J. 39. LXIII. 1945. London Hosp.) FAHRNLAENDER. 4610

**Kurt F. Bingel**, *Prophylaxe der Ruhr im Tierexperiment*. In sehr zahlreichen Einzelvers. wird der Einfl. verschiedenartiger Vaccination oder anderweitiger Vorbehandlung auf den Ablauf einer endovesicalen Infektion mit verschied. Ruhrbakterienstämmen untersucht. So wurden Impfstoffe aus dem gleichen FLEXNER-Stamm benutzt, der später zur Infektion benutzt wurde, ferner polyvalente Impfstoffe oder solche aus einer anderen FLEXNER-Rasse, ferner wurden Infektionen mit Rund- u. Flachformen der KRUSE-SONNE-Ruhr mit u. ohne Vorbehandlung, weiter nach Vorbehandlung mit homologen oder Mischemulsionen oder mit Toxinen Infektionen mit SHIGA-KRUSE-Bakterien in den Kreis der Unters. gezogen. Auch örtliche Immunisierung endovesical mit Kulturen, Filtraten u. Toxinen wurde geprüft. Der Propylaxe durch Bakteriophagen, Sulfonamide oder  $pH$ -Verschiebungen ist ebenfalls je ein Abschnitt gewidmet. Durch die Vaccinationen konnte ein gün-



stiger Einfl. auf die lokalen Entzündungserscheinungen u. auf den allgemein-klin. Verlauf trotz niedriger Dosierung der Impfstoffe nachgewiesen werden. Von einer Propylaxe mit Bakteriophagen werden kaum Erfolge erwartet, da ihre Wrkg. allzusehr vom Zeitpunkt der Anwendung abhängig ist. Der Vers., durch pH-Verschiebungen eine Bakteriostase im Darmkanal auszuüben, scheint hoffnungslos, die Prophylaxe mit Sulfonamiden (*Cibazol*, *Eubasin*) scheint dagegen erfolgversprechend. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 125. 574—609. 28/6. 1944. Heidelberg, Univ., Hygien. Inst.)

JUNKMANN. 4610

E. E. Hamann und I. F. Huddleson, *Die Wirkung von Sulfapyridin (Dagenan) auf Brucella abortus in vitro und in vivo*. Für die Verss. in vitro wurde ein virulenter Stamm von *Brucella abortus* herangezogen; Sulfapyridin wurde in Konz. von 1 : 1000, 1 : 10000 u. 1 : 100000 verwandt. Auf den Platten fanden sich zwischen 5000 bis 6000 Körper pro cm<sup>3</sup>. Die Ergebnisse zeigten, daß Sulfapyridin einen deutlichen bacteriostat. Einfl. auf *Brucella abortus* ausübt. Für die in vivo-Verss. wurden an Meerschweinchen Mengen von 16,8 mg, verteilt auf dreimalige Gaben pro Tag für eine Dauer von 10 Tagen insgesamt gegeben. Andere Vers.-Tiere erhielten 125 mg u. ein dritter Teil 250 mg pro Tag Sulfapyridin. Die Verss. ergaben, daß eine solche orale Verabreichung geringen Erfolg besaß. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 42. 555—56. Nov. 1939. East Lansing, Mich., Dep. of Bact.)

BAERTICH. 4610

F. D. Asplin, E. Boyland und C. Horton-Smith, *Behandlung der caecalen Coccidiose der Kücken mit Sulfonamiden*. Vff. untersuchten die Wrkg. einiger Sulfonamide (Su) auf eine caecale Coccidiose von Kücken, die experimentell durch Infektion mit *Eimeria tenella* hervorgerufen wurde, u. fanden, daß Sulfanilamid, Sulfapyridin u. Sulfathiazol (I) keine Schutzwrgk. entfalten, während Sulfapyrazin (II), Sulfamezathin (III), Sulfamerazin u. Sulfadiazin wirksam sind, wenn sie als Na-Salze dem Trinkwasser der infizierten Kücken zugesetzt werden. Optimale therapeut. Erfolge werden erzielt, wenn die Blutkonz. mindestens 50 mg/100 ml beträgt. Dazu müssen dem Trinkwasser 0,1 % II oder 0,2 % III zugesetzt werden. Die Wrkg. dieser Substanzen konnte durch Zugabe von p-Aminobenzoesäure ( $\frac{1}{20}$  der mol. Konz. des Su) vollständig aufgehoben werden. Bei einer längeren Su-Therapie kam es bei den Tieren zu einer Verlängerung der Bluterinnungszeit (verminderte Vitamin K-Bldg. im Darm). Sulfapyrimidin u. III führen im Gegensatz zu II u. I zu einer Hyperplasie der Samengänge der Testes u. zu einer verfrühten Entw. des Kammes. Diese Wrkg. des III war an Ratten nicht zu beobachten. (Biochem. J. 40. II—III. 1946.)

HELGE. 4610

F. Dobson und R. T. Williams, *Der Abbau von Sulfonamiden*. 1. Mitt. *Der Abbau von Metanilamid (m-Aminobenzolsulfonamid) im Kaninchen*. Metanilamid wird in vivo zu mehr als 50 % in sein Acetylderiv. (F. 218—219°) u. zu mehr als 25 % in 4-Oxy-3-aminobenzolsulfonamid (F. 200—201°) in Form des Glucuron- oder Schwefelsäureesters überführt. Isolierungs- u. Best.-Methoden sind beschrieben. (Biochem. J. 40. 215—19. 1946. Liverpool, Univ., Dep. of Biochem.)

CARSTENS. 4610

R. T. Williams, *Der Abbau von Sulfonamiden*. 2. Mitt. *Die Isolierung und Identifizierung von 3-Oxysulfanilamid als ein Oxydationsprodukt von Sulfanilamid im Kaninchen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Aus dem Harn von Kaninchen, die an 3 Tagen 2 g Sulfanilamid erhielten, ließ sich im UV-Spektr. kein Azoxybenzoldisulfonamid (III) nachweisen. Es ließ sich Acetylsulfanilamid (I) u. nach Hydrolyse Sulfanilamid (II) sowie durch Chromatographie 3-Oxysulfanilamid (F. 161°) isolieren. Nach subcutaner Injektion von p-Hydroxylaminobenzolsulfonamid (IV) wurden nur I u. II, aber kein III oder IV erhalten. (Biochem. J. 40. 219—22. 1946.)

CARSTENS. 4610

R. L. Hartles und R. T. Williams, *Der Abbau von Marfanil (Homosulfanilamid) im Kaninchen*. Kaninchen, die Marfanil erhielten, scheiden etwa 50 % als Sulfamidobenzoesäure (I) (F. 295°) aus. Neben dieser Oxydation der Seitenkette tritt zu 7 % eine Substanz mit phenol. OH-Gruppe als Schwefelsäureester auf, die sich nicht aus I bildet. (Biochem. J. 40. XXIV—XXV. 1946.)

CARSTENS. 4610

R. T. Williams, *Der Stoffwechsel von Sulfanilamid, Metanilamid und Orthanilamid*. Sulfanilamid (I), Metanilamid (II) u. Orthanilamid (III) unterliegen in vivo (Kaninchen) der Oxydation u. der Acetylierung. Aus dem Harn wurden als Oxydationsprodd. nach I 3-Oxy-4-aminobenzolsulfonamid, nach II 4-Oxy-3-aminobenzolsulfonamid u. nach III 3-Oxy-2-aminobenzolsulfonamid mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veräthert oder als Glucuronide isoliert. Die Menge der oxydierten Sulfonamidanteile in % der verabreichten Dosis fielen von I über II nach III ab, während das Ausmaß der Acetylierung in dieser Reihenfolge anstieg. Auch nach Verabreichung großer I-

Mengen konnte im Harn der Vers.-Tiere kein *p*-Oxyaminobenzolsulfonamid nachgewiesen werden. Die quantitative Best. der Glucuronide der o-Oxyaminophenolsulfonamide mit der Naphthoresorcin-HCl-Meth. liefert keine befriedigenden Ergebnisse, da diese Verbb. auch nach 4std. Erhitzen mit 5nHCl noch nicht vollständig hydrolysiert werden. (Biochem. J. 39. XL. 1945.) KRUSEN. 4610

**A. Benson Cannon, Kurt Lindstrom und Anne G. Ospeck, Aufrechterhaltung von Penicillinblutspiegeln nach einmaliger intramuskulärer Injektion von Penicillin in verschiedenen Ölen.** Unterss. an 36 Patienten mit Syphilis zur Feststellung des besten Verdünnungsmittels für Penicillin (I) zur Aufrechterhaltung eines I-Spiegels von 0,1 E./ml über 24 Std. nach einmaliger Injektion von  $3 \cdot 10^5$  bis  $2 \cdot 10^6$  E. Getestet wurden einfaches u. hydriertes Erdnußöl (II), Baumwollsamöl (III), Sojabohnenöl, ferner ein Handelspräp. mit I in II + 4,8% Bienenwachs (IV). Hydriertes III (F. 40°) u. IV entsprachen bei einer I-Dosis von  $1,5 \cdot 10^6$  E. den erwünschten Anforderungen. (Science [New York] 104. 414—15. 1/11. 1946. New York City, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons u. Presbyterian Hosp.) DOSSMANN. 4611

**Victor P. Seeberg, Paul L. Ilg und Doris Jane Brown, Die intestinale Resorption von Penicillin G.** Best. der Resorption von krist. Na-Penicillin G (I) im Vgl. zu Sulfadiazin (II) nach Einbringung von I bzw. II in das abgebandene Duodenum von Katzen unter Dial-Urethan (CIBA)-Anästhesie. Nach 1—2—3 Std. wurden 76—57—56% I nachgewiesen, während von II nach 1 Std. nur noch 5% nachweisbar waren. Danach wird I im oberen intestinalen Trakt nicht resorbiert, im unteren Trakt wird I durch Enzyme zerstört, bevor die völlige Resorption stattfinden kann. (Science [New York] 104. 342—43. 11/10. 1946. Berkeley, Calif., Cutter Labors.) DOSSMANN. 4611

**Eldon M. Boyd und Kathleen G. W. Seymour, Die vermutliche antipyretische Wirkung des Camphers.** An 500 verschied. Vers.-Tieren konnte eine antipyret. Wrkg. des Camphers nicht festgestellt werden. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 61. 135—37. Febr. 1946. Kingston, Canada, Queen's Univ.) SCHMERSAHL. 4615

**Håkan Rydin, Der Einfluß von verschiedenen Temperaturen auf die Wirkung von Arzneimitteln auf autonome Erfolgszellen.** Mit der Meth. nach MAGNUS werden am isolierten Kaninchendarm eine Anzahl von Arzneimitteln bei verschied. Temp. untersucht. Parasympathicomimetica (Acetylcholin, Pilocarpin, Doryl, Mecholyl) u. Sympathicomimetica (Adrenalin, Corbasil, Arterenol, Adrianol, Adrenalon) haben bei 28° einen größeren Effekt als bei 38°. Dagegen besitzen die sog. Pseudosympathicomimetica (Ephedrin, Benzedrin, Veritol) u. Atropin, Ergotamin, Histamin u. Substanz P bei niederen Temp. keine verstärkte Wirkung. Diese unterschiedlichen Effekte der Arzneimittel bei verschied. Temp. werden auf eine verschied. Empfindlichkeit der Erfolgszellen zurückgeführt. (Acta physiol. scand. 11. 270—78. 27/4. 1946. Stockholm, State Pharmaceut. Labor.) KIMMERLE. 4620

**James L. Morrison, Einfluß der Chlorsubstitution an der Seitenkette auf einige Acetylcholinwirkungen.** Chloracetylcholin (I) wirkt etwas stärker auf den Blutdruck als Cholin (II). Nach Atropinisierung wird eine schwache Nicotinwrkg. feststellbar. Am glatten Muskel des Darms entspricht  $10^{-4}$  molar I etwa  $10^{-6}$  molar Acetylcholin (III). Auffallenderweise ist I am Darm durch Atropin erheblich stärker hemmbar als III. Seine DL<sub>50</sub> an Mäusen intraperitoneal beträgt 1,76 mMol/kg gegenüber 1,1 mMol/kg bei III. Wie III wird es durch Eserin erheblich aktiviert. Die Esterasespaltung dürfte ein wenig langsamer sein. Chromodacryorrhoea vermag es an Ratten nicht hervorzubringen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 79. 1—4. Sept. 1943. Atlanta, Georgia, Emory Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.) JUNG. 4620

**B. Chauchard und P. Chauchard, Die entgegengesetzten Wirkungen von Histamin und einer synthetischen Antihistaminverbindung (2339 R. P.) auf die nervöse Reizbarkeit.** (Vgl. C. 1945. I. 313.) Bei Meerschweinchen u. Ratte vermehrt Histamin (I) (0,25 mg intraperitoneal) die periphere Chronaxie der motor. u. sensiblen Nerven u. die corticale Chronaxie. Diese Veränderungen hängen von einer hemmenden Wrkg. in der Medulla ab. 2339 R. P. (II) vermindert die Chronaxie durch Reizung dieser Zentren. Bei lokaler Applikation einer 0,5%ig. Lsg. auf den Halssympathicus bewirkt I wie Spartein eine starke Steigerung der Chronaxie bis zur Leitungsblockierung auf die präganglionären Fasern. II hemmt die Chronaxie. Bei den postganglionären Fasern findet sich ein Antagonismus im entgegengesetzten Sinn, II vermehrt hierbei die Chronaxie, während I sie vermindert. Auf die präganglionären Fasern wirkt I nicotinartig. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 708—09. Dez. 1943. Hautes Études, Labor. de neurophysiol.) LANGECKER. 4625



**Grace M. Roth und Bayard T. Horton, Histaminase: Physiologische Wirkung beim Menschen und therapeutischer Wert in der Medizin.** Übersicht über die therapeut. Anwendung von Histaminase bei verschied. Überempfindlichkeitsreaktionen. (Bull. New York Acad. Med. [2] 16. 570—84. Sept. 1940. Rochester, Minn., Sect. on Clin. Invest.) SCHWEIGER. 4625

**Béla von Polányi, Über lokale Betäubungsmittel in der Chirurgie und Stomatologie.** (Zahnärztl. Rdsch. 52. 695—98. 18/7. 1943. Budapest.) KLESSE. 4627

**Donald Duncan, Die Anästhesiewirkungen verschiedener Präparate in Öl auf die motorischen Nerven der Katze.** Mischungen von Substanzen mit Lokalanästhesie-wrkgg. wurden in Öl gelöst u. subcutan bei Katzen verspritzt. Sowohl mit Lsgg. von Procain als auch mit solchen von Nupercainhydrochlorid entstanden Lähmungen von *musculus orbicularis oculi*, dessen Minimaldauer 10 bis 31 Std. u. Maximaldauer 21 Tage anhielt. Eine histolog. Prüfung innerhalb 10 bis 71 Tage nach der Injektion ergab in beiden Fällen eine Degeneration der Facialnerven, wobei die Stärke der Degeneration der Dauer der Lähmung entsprach. Injektionen von reinem Öl ergaben keine der beiden Erscheinungen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 42. 405—07. Nov. 1939. Galveston, Tex., Univ., Dep. of Anatomy.) BAERTICH. 4627

**L. A. Strait, R. B. Aird und S. Weiss, Eine Methode zur schnellen Isolierung und spektrographischen Bestimmung von Cocain im Hirngewebe.** Zur Darstellung von Cocain (I) aus Hirngewebe wurde nach Zerkleinerung mit dest. W., Eisessig u. Ammonsulfat behandelt u. nach Erhitzen auf 67° filtriert. Das Filtrat wurde mit entspr. hergestellten Nachextrakten vereinigt, mit Ammonhydroxyd neutralisiert u. das Filtrat mit Chlf. geschüttelt. Anschließend wurden die vereinigten Chlf.-Extrakte 4mal mit 1 nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> extrahiert, die Säureextrakte alkal. gemacht u. nochmals mit Chlf. extrahiert. Nach Evaporieren wurde mit Ae. gelöst u. das Lösungsm. abdestilliert. Die spektrophotometr. Messung ergab Maxima bei 233 u. 275 m $\mu$ , die quantitative Best. wurde wie üblich durchgeführt. — Mit der beschriebenen Meth. waren die Ergebnisse reproduzierbar, es konnten in vitro etwa 90% bei einem kalkulierten Fehler von 10% gefunden werden (Einwaage 1 mg I-HCl auf 25 g Gewebe). Bei in vivo-Verss. konnten noch 0,05 mg I erfaßt werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 73. 363—74. Dez. 1941. Univ. of California, Med. School, Med. Center, Spectrographic Lab. and Dep. of Surgery.) WOLFGANG ALBRECHT. 4627

**R. Beutner, Procain, mittels Kohlensäure gelöst, und der Wirkungsmechanismus.** Hinsichtlich der Wrkg. zwischen Procain (I) in CO<sub>2</sub> u. I-HCl ist ersteres von stärkerer Krampfwrkg., aber auch von beträchtlich größerer anaesthet. Wrkg. bei äußerlicher Anwendung. Zur Herst. der CO<sub>2</sub>-I-Lsg. werden 2—5 g I in 100 cm<sup>3</sup> W. suspendiert, welches über den F. von I (59°) leicht erwärmt wird. Unter starkem Rühren wird CO<sub>2</sub> in kräftigem Strom eingeleitet. Höheres Erhitzen ist ungünstig, da über 60° die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in W. gering ist. I geht rasch in Lösung. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 42. 380—82. Nov. 1939. Louisville, Univ., Hahnemann Med. Coll., Dep. of Physiol. and Pharm.) BAERTICH. 4627

**Robert Zollinger, Beobachtungen über die Anwendung prolongierter Anästhetica bei Bauchoperationen.** Der postoperative Schmerz wird durch Blockierung der 6 bis 11 Interkostalnerven mit *Eucupin*-Lsgg. in Öl stark herabgesetzt, wie durch vitale Kapazitätmessungen gezeigt wurde. Die Frage, ob die Blockierung der Interkostalnerven durch *Eucupin* auch bei postoperativer Lungenerkrankung erkennbar ist, muß durch neue Beobachtungen festgestellt werden. (Surgery 10. 27—36. Juli 1941. Harvard Med. School, Labor. of Surg. Res.) BAERTICH. 4627

**Georges van Keerbergen, Die Wirkung von N-Methylbarbituraten auf die Wasserdiurese.** Verss. an Hunden mit Blasenfistel. 25—30 Min. nach Zufuhr von 200—300 cm<sup>3</sup> W. mittels Magensonde intravenöse Injektion von ca. 27 mg/kg *Narconumal* (1-methyl-5.5'-allylisopropylbarbitursäures Na) (I), ca. 50 mg/kg *Nembital* (1-acetylbutyläthylbarbitursäures Na) (II), oder ca. 50 mg/kg *Evipan-Na* (III). Alle 3 Substanzen hemmen die Wasserdiurese sofort nach Injektion. Diese Wrkg. endet nach I mit dem Erwachen des Tieres u. hält nach II u. bes. nach III mehrere Std. nach Abklingen der Narkose an. Diureseverstärkung durch gleichzeitige Injektion von 20%ig. Glucose ist ohne Einfl. auf die Diuresehemmung durch die Barbiturate. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 69. 1—11. 30/6. 1943. Bruxelles, Labor. de Rech.) ALBERTY. 4627

**Samuel Soskin und Matthew Taubenhaus, Natriumsuccinat als ein Antidot bei Barbitursäurevergiftung und zur Kontrolle der Dauer von Barbituratnarkose.** (Einschließlich seines erfolgreichen Gebrauchs in einem Falle von Barbituratvergiftung beim

*Menschen*.) Intravenöse Gaben von *Na-Succinat* (I) wirken gut als Gegenmittel, wenn Ratten tox. Dosen von *Nembutal* erhalten. Es scheint dadurch zu wirken, daß es den n. Stoffwechsel im Gehirn erhält, indem die Bernsteinsäure oxydiert wird, während dieser Zeit, wo die Oxydation von Glucose, Milch- u. Brenztraubensäure im Gehirn durch das Barbiturat gehemmt ist. I verkürzt auch die Schlafdauer nach *Nembutal*- oder *Na-Amytal*-Gaben bei Ratten. Glucose, *Na-Lactat* u. *Na-Malat* waren weniger wirksam als I. Es wird 1 Fall von Barbitursäurevergiftung bei einer Frau beschrieben, wo eine Gabe von I sich sehr günstig ausgewirkt hat. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 78. 49—55. Mai 1943. Chicago, Michael Reese Hosp., Dep. Metabolism and Endocrinol.) KIMMERLE. 4627

Sigvard Flodmark und Thure Wramner, *Die analgetische Wirkung von Morphin, Eserin und Prostigmin, betrachtet mit einer modifizierten Hardy-Wolff-Goodell-Methode*. Es wird eine einfache modifizierte App. der HARDY-WOLFF-GODELL-Meth. zur Best. von analget. Wrkgg. beschrieben. Mit dieser Meth. wurde an Personen die n. Schmerzschwelle festgestellt u. dann ihre Veränderung nach subcutaner Injektion von *Morphin-HCl*, *Prostigmin* u. *Eserinsalicylat* festgelegt. *Prostigmin* (0,5 mg) potenziert den analget. Effekt (Intensität u. Dauer) von *Morphin* (15 mg). *Eserin* (1 mg) u. *Prostigmin* (1 mg) erhöhen die Schmerzschwelle bis zu 30%. (Acta physiol. scand. 9. 88—96. 21/2. 1945. Lund, Univ., Dep. of Physiol.) KIMMERLE. 4627

David I. Macht und Moses B. Macht, *Eine neue Methode zur mengenmäßigen Bestimmung von Schmerzempfindungen*. Die Best. der Schmerzschwellenwerte wird an verschied. analget. Drogen, einschließlich *Morphin* u. *Kobragift*, illustriert u. tabellar. erfaßt. (Einzelheiten vgl. Original.) (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 42. 428 bis 432. Nov. 1939. Baltimore, Johns Hopkins Univ., Dep. of Physiol.) BAERTICH. 4627

F. D. McCrea, G. S. Eadie und J. E. Morgan, *Der Mechanismus der Morphin-Miosis*. An Hunden wird gezeigt, daß die *Morphin-Miosis* (I) bei Resektion des Nerv. opticus weitgehend ausgeschaltet ist. Auch am Menschen ist die Stärke der I weitgehend, aber nicht ausschließlich vom Lichteinfall abhängig. I wird nicht nur durch größeren Lichteinfall, sondern auch durch *Prostigmin* verstärkt. Das Abklingen der I nach kurzfristiger Lichtexposition ist stark verzögert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 74. 239—46. März 1942. Durham, N. C., Duke Univ., Physiol. and Pharmacol. Dep.) HOHENSEE. 4627

Jeanne Lévy, *Pharmakologische Wirkung und Toxizitätsvergleich von Hyoscyamin und Atropin*. Verss. am isolierten Duodenum von Ratten zeigten, daß *Hyoscyamin* (I) 1,9—2 fach aktiver als Antagonist gegen *Acetylcholin* (III) wirkt als *Atropin* (II). Andererseits scheinen I u. II auf zu III antagonist. Organe (Rectus abdominis u. Gastrocnemius des Frosches) die gleiche Wrkg. auszuüben. Intravenös zeigen I u. II bei der Maus u. mydriat. auf das Auge des Frosches die gleiche Wirkung. Intramuskulär ist I weniger tox. als II, was auf einen schnellen Abbau von I in der Leber deutet. Kaninchenblutropanoesterase baut I schneller als II ab, ebenso die Esterase der Mausleber. Unterschiede zur gewünschten Best. von I u. II zeigten sich bei der antagonist. Wrkg. zu III am Duodenum der Ratte. (Vgl. nächst. Ref.) (Bull. Soc. Chim. biol. 27. 425—31. Juli/Sept. 1945. Paris, Fac. de Méd.) KUNZMANN. 4628

Jeanne Lévy, *Biologische Bestimmung galenischer Belladonnazubereitungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Ausarbeitung eines Verf. zur Best. des relativen Anteiles von *Atropin* (I) u. *Hyoscyamin* (II) in galen. Belladonnapräparaten (III). In den meisten III ist als Alkaloid II anwesend. Nach längerer u. nicht sorgfältiger Aufbewahrung kann sich II racemisieren u. zu I umwandeln. Die biol. Best. erfolgt nach EXTER u. VAN NIECKERK (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 36. [1929.] 411). Dabei wurde die Menge I festgestellt, die fähig ist, die von einer frisch bereiteten Lsg. von *Acetylcholinchlorid* erzeugte Kontraktion am Rattenduodenum um 50% zu vermindern u. andererseits die Menge des Alkaloids, die die gleiche Wrkg. bedingt. Die biol. Verss. wurden mit der chem. Best. nach dem Codex, der Meth. von A. GORIS u. LIOT (Pharmacie Galénique B. 2. Seite 999) u. der *Phosphorwolframsäure-Meth.* verglichen. (Bull. Soc. Chim. biol. 27. 431—37. Juli/Sept. 1945.) KUNZMANN. 4628

M. Stephen Schwartz, Martin M. Fisher, Irving S. Wright und Wilbur Duryee, *Enteaweißte Pankreasextrakte (Depropanex)*. Extrakte aus Pankreas, die enteaweißt wurden, enthalten keine tox. Stoffe, wie bei Injektionen auf intravenösem Wege an Kaninchen festgestellt wurde. Die Substanz besitzt einen gewissen therapeut. Wert



bei der Behandlung von peripheren Gefäßerkrankungen. (Amer. Heart J. 22. 122 bis 124. Juli 1941. New York, Columbia Univ., Dep. of Med., Vascular Clinic.)

BAERTICH. 4630

**Rudolf Klotz**, *Über das Verhalten des Glutathions bei Herzinsuffizienz*. Bestimmungen des Blut-Glutathions (I) nach GABBE [1929] bei 6 Fällen von Herzinsuffizienz ergaben gegenüber den n. I-Werten von 30—48 mg% mit einem nur sehr geringen Anteil an oxydierten I entweder stark erhöhte Werte an Gesamt-I oder Erhöhung des oxydierten Anteiles. Unter Digipuratumtherapie (täglich 2 ml intravenös) kam es neben Besserung des klin. Zustandes zur Normalisierung der Blut-I-Werte. (Klin. Wschr. 18. 1466—68. 18/11. 1939. Mannheim, Städt. Krankenhaus.)

KRUSEN. 4630

**F. Marceau**, *Methode, um die spezifische Aktion von Arzneimitteln auf die verschiedenen Teile des Herzens bei Fröschen und Kröten zu untersuchen*. Verschied. Lsgg. von Arzneimitteln wurden entweder in die Herzkammer oder in die Abdominalvene injiziert. Bei sofortiger Wrkg. nach Injektion des Stoffes in die Vene u. bei keinem Erfolg durch Injektion in den Ventrikel ist der Sinus für den Effekt notwendig (z. B. *Cocain-Hydrochlorid*). Ist in anderen oder beiden Fällen eine Verzögerung der Wrkg. von ein paar Min. vorhanden, wirkt die Verb. entweder durch extracardiale Reflexe oder über die nervöse Verb. des Sinus mit dem Ventrikel (z. B.  $\text{BaCl}_2$ ). Bei sofortigem Effekt in beiden Fällen reagiert das Ventrikelgewebe direkt (z. B. *Acetylcholin*). Auch *Digitoxin* wirkt direkt, aber auch spezif., am Herzmuskel. (Arch. int. Physiol. 54. 182—87. Sept. 1946. Besançon, Univ., Labor. de Zoolog.)

KIMMERLE. 4630

**Gunnar Lundin**, *Der Einfluß von g-Strophanthin auf die mechanischen Eigenschaften des Herzmuskels*. Die mechan. Eigg. des Herzmuskels werden an isolierten Muskelbündeln unter aeroben Bedingungen vor u. nach Zugabe von *g-Strophanthin* (I) untersucht. I hat keinen Einfl. auf die diastol. Ausdehnung, bes. Ausdehnung während der Kontraktion, Steifheit bei Ruhe u. während der Kontraktion, Viscosität oder die Arbeitskapazität bei isotoner Kontraktion. (Acta physiol. scand 11. 221—29. 27/4. 1946. Lund, Univ., Dep. of Physiol.)

KIMMERLE. 4630

**John Russell Twiss**, *Die Behandlung von Erkrankungen des Galle-Trakts in der inneren Medizin*. In dem Übersichtsref. werden die Behandlungsmethoden der inneren Medizin bei Erkrankungen der Gallenwege dargestellt. Abführmittel, Cholagogy, Spasmolytica, Sedativa, Antiseptica der Gallenwege u. Vaccine werden in ihrer Bedeutung geschildert. (Bull. New York Acad. Med. [2] 16. 585—602. Sept. 1940. New York, Columbia Univ., New York Post-Graduate Med. School.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4640

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Harold C. Hodge, Henry H. Forsyth jr. und George H. Ramsey**, *Klinische Prüfungen von Celluloseacetatphthalat als darmlöslicher Überzug*. Bei der klin. Prüfung der Befallsfähigkeit von Tabletten, die mit Celluloseacetatphthalat umhüllt waren, wurde gefunden, daß diese Hülle durch den Magensaft nicht zerstört wird. Die Hülle wird erst im Dünndarm gespalten. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80. 241—50. März 1944. Rochester, N. Y., Univ., School of Med. and Dent., Dep. of Biochem. and Pharmacol. and Radiol.)

SCHMITZ. 4766

**Jan Zavřel**, *Chironomiden aus Heilquellen Europas*. Es wird ein Überblick über die Bodenfauna einer Reihe von mitteleuropäischen Heilquellen in Abhängigkeit vom Salz-, S- u. J-Geh., der Radioaktivität u. Temp. der Quelle gegeben. (Spisy vydávané pírodovědeckou Fak. Masarykovy Univ. [Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk] 1946. Nr. 276. 15 Seiten.)

STAHL. 4778

**E. George**, *Sennesblätter, ihr Anteil an Pallisadenzellen*. Vf. untersuchte mkr. die Ober- u. Unterseite der Blätter u. fand eine gleichmäßige Verteilung der Pallisadenzellen. Da jedoch der Anteil je nach der Stammpflanze verschied. ist, läßt sich so eine Aussage über die Herkunft treffen. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 16. 226—32. Juli/Sept. 1943.)

HOTZEL. 4782

**J. M. Rowson**, *Die Bedeutung des Spaltöffnungsindex als Bestimmungsmerkmal*. 3. Mitt. Untersuchungen der Gattungen *Atropa*, *Datura*, *Digitalis*, *Phytolacca* und von *polyploiden* Blättern. In früheren Mitt. (vgl. C. 1944. I. 234 u. C. 1946. II. 470) hatte Vf. gezeigt, daß die Spaltöffnungsindices für diagnost. Zwecke bei der Prüfung der

Blätter der Gattungen *Atropa* u. *Cassia* sowie von *Cocablättern* geeignet sind. Es wurden neu die Spaltöffnungsindices von *Datura Stramonium*, *Dat. tatula*, *Dat. metel*, *Dat. inermis*, *Digitalis purpurea*, *Doz. lutea*, *Dig. Thapsi*, *Phytolacca americana*, *Phyt. acinosa* u. von einwandfreiem Material von *Atropa acuminata* bestimmt. Die Spaltöffnungsindices haben sich für eine Pflanzenart als konstant erwiesen u. sind bei polyploiden Pflanzen niedriger als bei den entsprechenden diploiden Kontrollen. (*Quart. J. Pharmac. Pharmacol.* 19. 136—43. April/Juni 1946. *Sunderland Techn. Coll., Pharmacy Dep.*) NEUWALD. 4782

**A. Walti**, *Bestimmung der Natur einer flüchtigen Base aus dem Rhizom von Sarracenia Purpurea*. Das Wasser-Dampfdestillat aus gepulvertem Rhizom der „Pitcher plant“ *Sarracenia Purpurea* in Ggw. von NaOH enthält Ammonium-Chlorid,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , -Sulfat,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , -Flavianat, F. 289°. (*J. Amer. chem. Soc.* 67. 2271. Dez. 1945. *Rahway, N. J., Merck and Co.*) F. J. MEYER. 4782

**S. Wang (Wang Hsin) und M. Hu (Hu Mei)**, *Die Konstitution des Belmacagenins und des Belmacamins*. Aus der Wurzel der chines. Iridacee *She Kan (Belmacamda Sinensis)* isolieren die Vff. durch A.-Extraktion u. Reinigung mit A., Ae. u. W. in 2%ig. Ausbeute ein krist. Glykosid: *Belmacamin* (I), weißes Pulver, F. > 300°, violette Farbrk. mit alkohol.  $\text{FeCl}_3$ . Durch 6std. Erhitzen mit 10%ig. alkohol. HCl entsteht das Aglykon *Belmacagenin* (II), blaßgelbe Nadeln, F. 227°, dunkelgrüne bis grünlich-braune  $\text{FeCl}_3$ -Färbung, 8,2%  $\text{OCH}_3$ , Mol.-Gew. 337 (RAST), ber. für ein Pentaoxymonomethoxyisoflavanon: Mol.-Gew. 334,  $\text{OCH}_3 = 9,2\%$ . *Acetylderiv.* von II: F. 184—185°. *Dimethyläther* von II: F. 162°, ident. mit *Trimethylirigenin*. I, zunächst methyliert, dann mit alkohol. HCl hydrolysiert, gibt einen *Dimethyläther* vom F. 165°, ident. mit 7,3'-*Dimethylirigenin* (vgl. BAKER, *J. chem. Soc. [London]* 1928. 1022). — *She Kan* dient in der chines. Medizin als Hauptmittel gegen Tonsillitis. (*J. chem. Soc. [London]* 1944. 307. Juni. *Kunming, China; Nat. Academy of Peiping*.) DANNENBAUM. 4782

**W. L. Lipschitz, S. D. Upham, C. N. Hotchkiss und G. H. Carlson**, *Die parenterale Verwendung organischer Ester*. Die Verwendungsmöglichkeit organ. Ester als Lösungsmm. parenteral zu verwendender wasserunlös. Arzneimittel wird untersucht. 25 gebräuchliche Ester wurden auf ihre Toxizität untersucht. Butylsuccinat u. Äthylpimelat sind auf Grund ihrer geringen Toxizität zur parenteralen Verwendung geeignet. (*J. Pharmacol. exp. Therapeut.* 76. 189—93. Nov. 1942. *Pearl River, N. Y., Lederle Labors.*) SCHMERSAHL. 4786

**P. Braeckman**, *Über Emulsion mit Borax, Zinkoxyd und ähnlichen Stoffen*. Rezepte zur Herst. von Emulsionen aus ZnO, Borax, Kalk u. Ölliniment. (*Pharmaceutica [Brüssel]* 2. 209—10. Aug. 1946. *Gent, Univ., Labor. voor Pharmacognosie, Artsenijbereikdkunde en Kolloidchemie.*) WESLY. 4790

**Wilhelm Schott**, *Änderung des Ascorbinsäuregehaltes bei der Aufbewahrung von alkoholischen Sanddornbeerenauszügen*. Alkohol. Auszüge u. Zubereitungen aus Sanddornbeeren (*Hippophae rhamnoides*) sowie alkohol. Lsg. von Ascorbinsäure mit u. ohne Säurezusatz nehmen relativ rasch an Ascorbinsäure ab. Lagerung unter  $\text{CO}_2$  oder Zuckerzusatz verzögern diese Ascorbinsäureabnahme. Tabellar. Übersichten über Unters.-Ergebnisse. (*Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch.* 87. 205—09. Jan./März 1944. *Freiburg i. Br., Chem. Unters.-Amt der Stadt.*) LIEBNER. 4790

—, *Eine gepufferte Grundlage für Penicillin-Creme*. Ref. der Veröffentlichung von W. N. HAILSTONE (*Pharmac. J.* 16. [1946.] 3); danach eignet sich ein Phosphatpuffer, bestehend aus sek. u. prim. Na-Phosphat in dest. W., von dem 5 ml je 70 g M. verwendet werden, sehr gut für die Grundlage einer *Penicillincreme*, die *Lanettewachs SX*, *Arachisöl*, *Vaseline* und *Glycerin* enthält. Einstd. Erhitzen im Autoklaven zwecks Sterilisieren ändert nicht den bei 7,4 befindlichen  $\text{pH}$ -Wert. Das Penicillin erfährt in solcher Creme nur geringe Wirksamkeitseinbuße. (*Chem. pharmac. Technik* 1. 196. 15/4. 1946.) FREYTAG. 4792

**S. Caillère**, *Die Anwendung mineralogischer Methoden auf die Untersuchung eines Industrieproblems. Die Fabrikation künstlicher Zähne*. Bei Verwendung eines norweg. Feldspates als Rohmaterial für die Herst. künstlicher Zähne wurden bessere Prodd. erzielt als bei Verwendung französ. Feldspates. Die mineralog. Unters. beider Materialien ergab keine wesentlichen Unterschiede, die chem. Unters. zeigte, daß der norweg. Feldspat einen größeren Geh. an  $\text{Na}_2\text{O}$  aufweist. Das Fertigprod. aus norweg. Feldspat war feinkristallin u. vollkommen durchgeschmolzen, während bei Verwendung von franz. Feldspat von einer vollständigen Umsetzung keine Rede



sein konnte. Diese mkr. Unters.-Befunde werden durch röntgenograph. Unters. bestätigt. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 68. 15—18. 1945.) K. SEIDEL. 4798

**H. A. Krebs und J. C. Speakman**, *Die Wirkung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes auf die Löslichkeit von Sulfonamiden*. Die Löslichkeit eines Sulfonamides bei einem gegebenen  $p_{\text{H}}$ -Wert kann nach der Formel  $S = S^{\circ}(1 + 10^{p_{\text{H}} - p_{\text{Ka}}})$  errechnet werden, worin  $S^{\circ}$  = Löslichkeit des undissoziierten Sulfonamides in mg/100 ml u.  $p_{\text{Ka}}$  der negative Logarithmus der Dissoziationskonstante der sauren Form des Sulfonamides sind. Eine Versuchsreihe mit Sulfadiazin ergab gute Übereinstimmung der experimentell gefundenen Werte mit den errechneten. Die  $p_{\text{Ka}}$ - u.  $S^{\circ}$ -Werte für einige Sulfonamide u. deren N-4-Acetyl-Derivv. werden mitgeteilt: Sulfadiazin 6,28; 9,9. N-4-Acetylsulfadiazin 5,86; 18,6. Sulfathiazol 7,10; 92. N-4-Acetylsulfathiazol 6,81; 7,1. Sulfamezathin 7,38; 64. N-4-Acetylsulfamezathin 7,14; 84. Sulfamerazin 6,95; 41. N-4-Acetylsulfamerazin 6,55; 80. Sulfapyridin 8,32; 50. N-4-Acetylsulfapyridin 8,02; 31. Die durch mangelhafte Resorption verursachte pharmakol. Unwirksamkeit von Sulfguanidin u. Sulfasuxidin beruht auf der Nichtionisierung des Sulfonamid-N. Im 1. Fall sind die sauren Eigg. der  $-\text{SO}_2\text{HN}_2$ -Gruppe durch Substitution beider H-Atome, im 2. Fall die sauren Eigg. der  $-\text{SO}_2\text{HN}$ -Gruppe durch Einführung anderer saurer Gruppen in das Mol. aufgehoben. (Biochem. J. 39. XLII. 1945.)

KRUSEN. 4806

**J. Devine, R. F. Hunter und N. E. Williams**, *Die Herstellung von  $\beta$ -Carotin hohen Reinheitsgrades*. Ein Carotin (I)-Konzentrat wird am Rückfluß verseift mit NaOH in Leuchtpetroleum und W. u. 95%ig. Alkohol. Warmes Leuchtpetroleum gibt man zu, der Rückstand enthält den Hauptteil des I. Das aus der Mutterlauge durch Extraktion u. Chromatographie gewonnene Rest-I wird mit der Hauptmenge vereinigt, mit Leuchtpetroleum u. A. extrahiert, um Wachse u. Sterine zu entfernen, und der Chromatographie mit akt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unterworfen. Elution mit Ae.-Bzl.-A., umkrist. aus thiophenfreiem Bzl., F. 183,5°. Die Extinktionen waren in Cyclohexan, Chlf., Hexan u. Bzl. größer als die, die andere Autoren angeben. Durch fünfmaliges Umkrist. aus Aceton-Bzl. u.  $\text{CS}_2$ -A. konnte die Reinigung noch weiter getrieben werden, F. 184°. (Biochem. J. 39. 5—6. 1945. Port Sunlight, Lever Brothers and Unilever Ltd.)

SCHÜTTE. 4808

**Olav Notevarp und Axel Bratland**, *Das Verhältnis zwischen Lichtbrechung und Jodzahl bei norwegischem Medizintran*. Die Abnahme der Lichtbrechung ( $n_{\text{D}}$ ) je Einheit der JZ. beträgt 0,000115. Eine gesetzmäßige Beziehung zwischen VZ. u.  $n_{\text{D}}$ /JZ. ist bei norweg. Medizintran nicht feststellbar. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 4. 61—65. Sept. 1944. Bergen, St. Fiskeriforsøksstasjon u. Norges Medisintrankontrollstasjon.)

R. K. MÜLLER. 4808

**C. W. Picard und D. E. Seymour**, *Cholesterin aus Wollalkoholen*. Da die Ausbeute bei der Gewinnung von Cholesterin (I) aus der unverseifbaren Fraktion des Wollfetts, „Wollalkohole“ (II) benannt, sowohl bei der fraktionierten Kristallisation der freien Alkohole u. ihrer Benzoate aus verschied. Lösungsm., als auch bei der Gewinnung von I als 7-Ketobenzoat durch Benzoylierung von II u. folgender Chromsäureoxydation nur gering war, wurde I, da 3( $\beta$ )-Oxysterine mit Oxalsäure schwerlös. Additionsverb. ergeben, als I-Oxalsäurekomplex isoliert. Als bestes Lösungsm. erwies sich wasserfreies Äthylacetat oder Benzol. Der Additionskomplex,  $\text{C}_{56}\text{H}_{94}\text{O}_6$  bzw.  $2[\text{C}_{27}\text{H}_{45} \cdot \text{OH}] \cdot (\text{COOH})_2$ , wurde in großer Reinheit u. guter Ausbeute in Form farbloser Nadeln erhalten; F. 166° (Zers.). Durch Kochen mit 95%ig. A. oder 95%ig. Aceton wird daraus I quantitativ gewonnen; durch Spaltung des Komplexes mit heißem Essigsäureanhydrid erhält man I-Acetat quantitativ.

Versuche: *Cholesterin-Oxalsäurekomplex*,  $\text{C}_{56}\text{H}_{94}\text{O}_6$ : a) Äthylacetat: II wurde in heißem, wasserfreiem Äthylacetat gelöst, nach Abkühlen u. 12 Std. Stehen bei 20° die abgeschiedenen inakt. Alkohole abfiltriert, das Filtrat bei 60° mit Oxalsäure versetzt, 2 Std. unter Rückfluß gekocht u. 12 Std. bei 20° stehengelassen. Abscheidung von harten farblosen Nadeln, F. 166° (korr., aus Äthylacetat). b) In Bzl.: II, in wasserfreiem Bzl. gelöst, wird bei 60° mit Oxalsäure versetzt, 1 Std. unter Rückfluß gekocht u. 12 Std. bei Raumtemp. stehen gelassen. Weiße Nadeln, F. 165 bis 166°. Die inakt. Alkohole sind in Bzl. leicht lösl. u. brauchen daher nicht vorher, wie bei a), entfernt werden. — Zers. des Additionskomplexes: a) Der Komplex wird in 95%ig. A. oder 95%ig. Aceton gelöst u. 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen krist. I aus. Platten (aus A.), Nadeln (aus Aceton), F. 147° bis 148°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  —38,6° (Chlf.). b) Nach Lösen des Komplexes in Essigsäureanhydrid u.

2 Std. Kochen unter Rückfluß kristallisiert beim Abkühlen I-Acetat aus. Farblose Nadeln, F. 113° (Aceton). — Bei 75 kg-Ansätzen wurden nach der Äthylacetatmeth. 35% u. nach der Bzl.-Meth. 24% reines I erhalten (bezogen auf einen I-Geh. von 29% in II). (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 304—05. Nov. 1945. Welwyn Garden City, Herts Pharmac. Ltd., Res. Dep.) KOCK. 4808

**John N. McDonnell**, *Die Mikrobiotica*. Beschreibung der im Jahre 1946 bekannten Antibiotica. (Smithsonian Instn. Publ., Rep. 1945. 441—58. 1946. Washington, D. C., Smithsonian Inst.) KRUSEN. 4810

**K. G. Naik**, *Penicillin*. Auszug aus einer Veröffentlichung von E. CHAIN u. H. W. FLOREY (Endeavour 3. [1944.]) über Isolierung von Penicillin, Beständigkeit, Verh. gegenüber Säuren u. Basen, pharmakol. u. therapeut. Eigenschaften. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 7. 169—70. 1944.) BEHNISCH. 4810

**Harvey A. Seil**, *Riech- und Geschmacksstoffe in Zahnpasten*. Vorschriften zur Isolierung des äther. Öls aus Zahnpasten u. für den Nachw. von Methylsalicylat, Phenolen, Aldehyden, Menthol u. a. Alkoholen. (Soap, Perfum. Cosmet. 17. 517—18. Juli 1944.) MÜHLMEISTER. 4822

**E. A. Cooper**, *Der Einfluß organischer Lösungsmittel auf die baktericide Wirkung der Phenole*. Diacetonalkohol ist aktiver als Aceton oder A. u. in 12 $\frac{1}{2}$ %ig. Lsg. keimtötend gegen Staphylococcus. Acetylmethylcarbinol ist noch wirksamer. Aceton u. Diacetonalkohol verstärken beträchtlich die keimtötende Wrkg. des Phenols u. des p-Kresols. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 51—53. Febr. 1945. Chalfont St. Giles, Buckinghamshire.) LIEBNER. 4832

**J. W. Appling und F. W. Tanner**, *Die baktericide Wirkung ultravioletter Strahlen auf Mikroorganismen auf Glaswaren in Gaststätten*. (Vgl. C. 1946. II. 1160.) Vorgereinigte trockene oder nasse Trinkgläser u. solche, die mit einer Suspension von ca. 120 000 Escherichia coli je cm<sup>3</sup> ausgeschwenkt wurden, werden durch UV-Bestrahlung weitgehend, wenn auch nicht vollständig, sterilisiert. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 47. 51—54. Mai 1941. Urbana, Ill., Univ., Dep. of Bacteriol.) R. K. MÜLLER. 4832

**D. T. Englis und Douglas A. Skoog**, *Quantitative Bestimmung von Sulfanilamid und Sulfathiazol in Mischungen. Spektrophotometrische Methode*. Sulfanilamid u. Sulfathiazol werden in alkoh. Lsg. in Mischung spektrophotometr. bestimmt, ohne daß eine Trennung vorhergeht. Die Bestimmungen erfolgen bei 2600 u. 2875 Å, wo das BEERSche Gesetz befolgt wird. Die Berechnung der Einzelbestandteile erfolgt nach Best. der Absorption der reinen Substanzen bei den gleichen Wellenlängen nach dem von BARNARD u. McMICHAEL [1930] u. KNUDSON, MELOCHE u. JUDAY (C. 1942. I. 1783) angegebenen Prinzip. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 748 bis 749. 15/12. 1943. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Noyes Chem. Lab.) PH. FRESSENIUS. 4880

**V. M. Sycheff**, *Extraktion von Öl und Vitamin A bei der Analyse von Haifischlebern. Die Xylol-Zentrifugenmethode*. Gereinigtes Xylol (I) (Rohxylol wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt, mit W. gewaschen, mit NaHSO<sub>3</sub> behandelt, wieder gewaschen, getrocknet u. dest.) dient zur Extraktion von Öl u. Vitamin A (II) aus Haifischleber. II wird direkt in der durch mehrfaches Zentrifugieren gereinigten I-Lsg. nach ROSENAL-WELTNER [1935] photometr. mit Grünfilter bestimmt. Es kann auch die direkte Absorption der I-Lsg. bei 328 m $\mu$  gemessen werden. Der Abdampfrückstand der I-Lsg. dient zur Ölbestimmung. Die I-Extrakte sind nie wolkig getrübt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 126—27. 17/2. 1944. Stanford Univ., Calif.) PH. FRESSENIUS. 4880

**Bernard L. Oser, Daniel Melnick und Morton Pader**, *Chemische und physikalische Bestimmungen von Vitamin A in Fischleberölen*. Die UV-Absorptionskurven für krist. Vitamin A (I)-Acetat u. den daraus gewonnenen Alkohol werden gezeigt. Trägt man die Extinktionen statt der Extinktionskoeffizienten gegen die Wellenlängen auf, so erhält man unabhängig vom I-Geh. der Öle Kurven, die sich zum direkten Vgl. mit den Kurven einer reinen I-Zubereitung eignen. Während der I-Oxydation tritt eine ganz in der Nähe des Absorptionsmaximums liegende Kurvendrehung auf. Obwohl das Maximum für I in Isopropanol näher bei 325 m $\mu$  als bei 328 m $\mu$  liegt, ist bei den meisten Fischleberölen die Differenz der Extinktionskoeffizienten, bei diesen beiden Wellenlängen gering. Die Wichtigkeit der I-Best. im Unverseifbaren wird betont, u. es ist möglich, den unverseifbaren Extrakt ohne mechan. oder Oxydationsverlust an I zu erhalten. Der USP-Standard-Tran Nr. 2 ist als solcher ungeeignet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 717—24. 15/12. 1943. Long Island City, N. Y., Food Res. Lab. Inc.) PH. FRESSENIUS. 4880



## G. Analyse. Laboratorium.

**John E. D. Carwardine**, *Reinigen von Porzellantiegeln*. 5 Min. lange Einw. von geschmolzenem  $\text{KHSO}_4$ . (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 533. 15/7. 1942. Winnipeg, Manitoba, Can.) BLUMRICH. 5006

**K. F. J. de Vreese und J. Spaepen**, *Eichung von Meßgefäßen aus Glas*. Die Definitionen der Vol.-Einheiten u. der D. werden gegeben u. anschließend die Berechnung der Luftdichte aus Barometerablesung, Temp., Feuchtigkeits- u.  $\text{CO}_2$ -Geh. ausführlich besprochen. Es folgt eine ausführliche Darlegung der notwendigen Korrekturen: Red. einer Wägung in Luft auf den leeren Raum, eines Wasservol. auf das Vol. bei  $4^\circ$  u. die Red. des Vol. eines Meßgefäßes auf die Norm-Temperatur. Eine Zusammenstellung der nötigen Tabellen u. einige Beispiele für die Eichung von Meßgefäßen werden angegeben. (Techn.-wetensch. Tijdschr. 15. 32—38. Mai/Juni 1946.) RUMPF. 5014

**Ernst Berl, W. G. Berl und G. A. Sterbutzel**, *Ein Thermobarometer zur raschen und genauen Umrechnung von Gasvolumina in Gewicht*. Ein U-Rohr hat am geschlossenen Ende eine Erweiterung zur Aufnahme von  $100 \text{ cm}^3$  Luft, die im kalibrierten unteren Ende von einer Hg-Säule abgeschlossen werden. An der U-Biegung ist über einen Hahn ein Schlauch mit einem hebbaren Hg-Vorrat angeschlossen. Man läßt das Hg im offenen u. im geschlossenen U-Schenkel gleich hoch steigen u. liest ab. 2 Tabellen u. 1 Nomogramm gestatten dann die durch Formeln begründete Umrechnung. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 166—68. März 1945. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol.) PAULI. 5016

**J. Kistemaker**, *Eine Methode zur genauen Bestimmung des Druckes von 100 bis 1 mm. Vf. entwickelte eine röntgenograph. Meth. zur Best. von Drucken von 100 bis 1 mm Hg mit einer Genauigkeit von 3  $\mu$  Hg-Säule*. Die Manometer erhielten einen großen Durchmesser (bis 30 mm), um Fehler durch Capillardepression zu vermeiden, die Vibration der Oberfläche wurde durch Dämpfung der Meßeinrichtung unterdrückt, die photograph. Aufnahmen wurden mit Röntgenstrahlen gemacht u. dabei jegliche Fehlerquellen vermieden bzw. weitgehend reduziert. Der Dampfdruck u. die Temp. des Hg wurden in Rechnung gesetzt. (Physica 12. 217—26. Juli 1946. Leiden, Holland, Kamerlingh Onnes Labor.) A. WALTER. 5016

**Otto Schales**, *Schnelle und genaue Eichung von Warburg-Manometern*. Beschreibung einer Meth. zur Eichung von WARBURG-Manometern. Dauer der Eichung 5—10 Min., Genauigkeit bis auf  $< 0,01 \text{ cm}^3$ . Einzelheiten im Original. (Arch. Biochemistry 3. 475—76. Okt./Dez. 1943. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Med. u. Peter Bent Brigham Hosp., Chem. Labor.) FUHRMANN. 5016

**Gordon Marsh und Loren Carlson**, *Eine Injektionsmanometervorrichtung zur Untersuchung von Reaktionen in gleichmäßigem Verlauf*. Beschreibung einer App., die es gestattet, automat. während längerer Zeiträume kontinuierlich Fll. in WARBURG-Gefäße zu injizieren. Die Notwendigkeit der Entw. dieser App. hatte sich bei Verss. mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zusätzen ergeben, die bei dem üblichen Einkippen teils zu rasch zersetzt wurden, teils das Unters.-Objekt in unerwünschtem Maße schädigten. (J. biol. Chemistry 136. 69—72. Oktober 1940. Iowa City, State Univ., Zool. Labor.) JUNKMANN. 5016

**J. Gillis und J. D'Hoore**, *Offene Schmelzpunktbestimmungen. Untersuchungen mit dem neuen Schmelzpunktapparat nach Schoorl*. Vff. führten Bestimmungen des F. von 13 organ. Stoffen sowie von Sn u. Bi mit der von SCHOORL (Chem. Weekbl. 39. [1942.] 335) entwickelten App. aus u. verglichen die Werte mit Literaturangaben sowie mit Ergebnissen der Mikrobest. nach KOFLER. Die Meth. nach SCHOORL gibt danach bei  $50^\circ$  um  $1,5^\circ$  zu hohe u. bei  $285^\circ$  um  $11^\circ$  zu tiefe Werte. Die Abweichungen ergaben ausnahmslos eine recht gute Eichkurve. Die App., die gegenüber der von SCHOORL etwas verändert wurde, sowie ihre Bedienung werden beschrieben. Auch der F. leicht sublimierender Substanzen kann in ihr best. werden. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 6. Acta chem. 1. Nr. 8. 142—44. 15/8. 1944. Bull. Soc. chim. belges 54. 165—68. April/Aug. 1945. Gent, Reichsuniv., Labor. für analyt. Chemie.) GERHARD GÜNTHER. 5018

**Sidney W. Benson**, *Eine Mikromethode zur Identifizierung flüchtiger Flüssigkeiten. Dampfdruck, Siedepunkt und Olefingehalt von Cyclobutan und cis-Buten-(2)*. Die beschriebene App. stellt eine Abwandlung der C. 1942. I. 1163. erwähnten Vorr. dar u. gestattet die Messung der Dampfdrücke (bis zu  $1000 \text{ mm Hg}$ ) sowie der Siedetemp. leichtflüchtiger Verbindungen. Ferner wird ein Mikro-Verf. zur Best.

des Olefingeh. durch Br-Titration beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 189—91. 15/2. 1942.) MOISAR. 5020

**Cecil L. Wilson**, *Probleme der mikrochemischen Waage*. 1. Mitt. *Installation*. Die bei Aufstellung von Mikrowaagen, bes. gedämpften oder ungedämpften Balkenwaagen, zu beobachtenden Vorsichtsmaßnahmen werden besprochen, bes. soweit sie Vibration, Temp.- u. Feuchtigkeitswechsel, Staub- u. Dunsteinw. betreffen. (Metallurgia [Manchester] 31. 101—02. Dez. 1944.) PH. FRESINIUS. 5022

**B. W. Scribner und W. K. Wilson**, *Methoden zur Wertbestimmung analytischer Filterpapiere*. Vff. beschreiben geeignete Verf. zur Qualitätsbest. von analyt. Filterpapieren. So wird die Rückhaltefähigkeit feiner Ndd. an  $\text{BaSO}_4$  geprüft. Für die Messung der Durchlaufgeschwindigkeit von W. wird eine verbesserte Meth. mit vorfiltriertem W. unter Anwendung des Gesetzes von DARCY auf kon. Filter mitgeteilt. Die Aschegeh.-Best. erfolgt unter Benutzung eines Taratiegels an einem feuchten u. zusammengerollten Papierpfropfen. Ferner werden die Zerreißfestigkeit von nassem Papier, die Dicke, Einheitsgew., D., Geh. an  $\alpha$ -Cellulose, Cu-Nummer u.  $\text{pH}$ -Wert bestimmt. Es werden Mittelwerte für gute Papiersorten angegeben. (J. Res. nat. Bur. Standards 34. 453—58. Mai 1945. Washington.) WEITBRECHT. 5024

**F. W. Quackenbush und H. Steenbock**, *Apparatur zur Kristallisation und Filtration bei tiefen Temperaturen*. Vff. beschreiben 2 Apparate in verschied. Größen zur Kristallisation u. Filtration bei Temp. bis zu  $-75^\circ$ . Die Kühlung erfolgt durch Trockeneis, die Filtration mit Hilfe von Preßluft. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 736—37. 15/9. 1942. Madison, Wis., Univ.) PLUSKAL. 5024

**Jean Cuelleron**, *Laboratoriumsmittteilung über die rasche Filterung von Quecksilber*. Beschreibung (Abb.) eines mit einer Glasfritte versehenen Glasgerätes, mit dem verschmutztes Hg gefiltert werden kann. Beim Absaugen mit Wasserstrahlpumpe wird zunächst ein Glasrohr im Gummistopfen des Filterrohres abwechselnd mit dem Finger verschlossen u. geöffnet, bis der Raum unter dem Filter gasblasenfrei mit Hg gefüllt ist, dann erfolgt der Ablauf beim Saugen in raschem Strahl. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 588. Nov./Dez. 1944.) WESLY. 5024

**Erwin J. Benne**, *Waschen von Filtertiegeln durch Rückspülung*. Es wird eine einfache Anordnung beschrieben, die das Reinigen von Filtertiegeln erleichtern soll. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 277—78. April 1944. East Lansing, Mich., Mich. Agric. Exp. Station.) PAVEL. 5024

**J. H. Simons, T. J. Brice und W. H. Pearlson**, *Eine selbsttätige Gasumlaufpumpe*. Eine für Vakuumsysteme best., selbsttätige Gasumlaufpumpe (Abb.) für das Labor. wird beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 404. Juni 1945. Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Physics.) WESLY. 5026

**Don L. Armstrong**, *Ein fettloser magnetischer Hahn für Hochvakuumssysteme*. Beschreibung an Hand mehrerer Skizzen. (J. Amer. chem. Soc. 67. 686. 5/4. 1945. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. 5026

**A. L. Hughes und C. S. Pao**, *Die Verwendung von Wood'schem Metall in Vakuumssystemen*. Bei der Arbeit mit KW-stoff-Dämpfen niedrigen Drucks wurde zur Abdichtung von Schliffverb. nach außen die äußere ringförmige Einsenkung mit Woodschem Metall ausgefüllt. Um das Haften des Metalls zu erleichtern, wurde die Glasoberfläche zunächst platinert u. dann verzinnt. Vff. beschreiben ferner einen Hahn, bei dem der Verschluß ebenfalls mit Woodschem Metall erfolgt. (Rev. sci. Instruments 14. 254—55. Aug. 1943. St. Louis, Mo., Washington Univ., Wayman Crow Hall of Phys.) LIEPACK. 5026

**Max J. Proffitt**, *Ein Durchflußdruckregler vielseitiger Anwendbarkeit, insbesondere für Zuckeranalysen*. Oft liegt die Aufgabe vor, einen Gasbrenner unabhängig vom Versorgungsdruck möglichst gleichmäßig brennen zu lassen. Die Nadel eines Nadelventils wird entgegen ihrer Schwere, die das Ventil schließen will, von einem Schwimmer in Gleichgewicht gehalten, der in einem U-rohrartigen Gefäß schwimmt, dessen Fl.-Spiegel von dem Druck des durchgelassenen Gases abgesenkt wird u. aus dem der Brenner gespeist wird. Eine Ausführung mit einfachem u. eine andere mit doppeltem Nadelventil sind ausführlich beschrieben. Querschnittszeichnungen, Gesamtansicht, prakt. Zahlenwerte, 3 Zitate. (J. Res. nat. Bur. Standards 29. 143—55. Aug. 1942.) PAULI. 5028

**Gilbert Ford Kinney**, *Extraktionsberechnungen. Eine Anmerkung über eine graphische Methode*. Für die Berechnung von Extraktionsprozessen, bei denen aus festem Material wenig u. leicht extrahierbares Material entfernt werden soll, ist die von



**ELGIN** (Trans. Amer. Inst. chem. Engr. 32. [1936.] 451) entwickelte graph. Dreieckskordinatenmeth. wenig geeignet, da sich alle Werte zunächst auf einem kleinen Raum des Dreiecks zusammendrängen u. die Punkte ungenau werden. Es wird daher vorgeschlagen, in solchen Fällen die im Winkel von 60° zueinanderstehenden Koordinaten für das betreffende Gebiet auf rechtwinklige auseinanderzuziehen. Am Beispiel einer Wachspapierextraktion mit Kerosin wird der Vorteil dieser Anordnung demonstriert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1102—05. Sept. 1942. Brooklyn, N. Y., Pratt Inst.) LEHWALD. 5034

**Robert P. Yeck**, *Rührer aus Glas*. Es wird ein ganz aus Glas hergestellter Rührer für analyt. Arbeiten beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 601. Sept. 1945. Barber, N. Y., Amer. Smelting and Refining Co., Central Res. Labor.)

GOTTFRIED. 5036

**Werner Kuhn**, *Zeitliche Folge der Zusammensetzung von Destillat und Rückstand im Verlauf einer Destillation*. Die Zahl der Trennstufen, multipliziert mit dem Trennfaktor der nicht vollkommenen Einzeldeklinationen wird mit der Menge der bis zu dem betreffenden Punkt als Destillat erhaltenen Stoffmenge, geteilt durch die ursprünglich vorhandene Stoffmenge in mathemat. Beziehung gebracht; das Verhältnis wird in Gleichungen u. Diagrammen wiedergegeben. (Helv. chim. Acta 29. 26—33. 1/2. 1946. Basel, Univ., Physikal.-Chem. Inst.) WESLY. 5038

**Werner Kuhn und P. Baertschi**, *Zeitlicher Verlauf der Zusammensetzung von Destillat und Rückstand bei der Destillation eines Gemisches mit beliebig vielen Komponenten*. (Vgl. vorst. Ref.) Die für die Änderung der Zus. von Rückstand u. Destillat eines Gemisches beliebig vieler Komponenten mit beliebig verteilten Kpp. gültigen mathemat. Beziehungen werden abgeleitet. (Helv. chim. Acta 29. 692—704. 30/4. 1946.) WESLY. 5038

**Werner Kuhn**, *Die Trennungseffekte bei einer Destillation von Gemischen mit beliebig vielen Komponenten*. (Vgl. vorst. Ref.) Die bei der Dest. von nicht azeotrop. Gemischen mit beliebig vielen Komponenten erzielbaren Trennungseffekte werden mathemat. abgeleitet. Die Konz. sämtlicher Komponenten des Gemisches, die sich am oberen Ende der Fraktioniersäule einstellen, stellen eine Funktion der Trennstufenzahl, der Ausgangskonz. u. der Trennfaktoren dar. Wenn die Trennfaktoren (Kp.-Differenzen) benachbarter Komponenten gleich groß sind u. die Ausgangskonz. eine geometr. Reihe darstellen, dann verhalten sich die Endkonz. ebenfalls wie Glieder einer geometr. Reihe. (Helv. chim. Acta 29. 329—42. 15/3. 1946.) WESLY. 5038

**Frederic E. Holmes**, *Eine Fraktionierkolonne zur Gewinnung destillierten Wassers hoher Reinheit*. Die hier beschriebene Kolonne ist später verbessert worden (vgl. C. 1947. 235). (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 748—49. Dez. 1944. Dayton, O., Army Air Forces, Aero Med. Lab.) ECKHARD. 5038

**John R. Long**, *Eine Füllkörperauflage für labormäßige Fraktionierkolonnen*. Durch Einschmelzen eines perforierten Glaskonus in den unteren Hals der Kolonne von gleicher lichter Weite wird eine Auflage für beliebige Füllkörper geschaffen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 197. März 1945. Akron, Ohio, Goodyear Tire & Rubber Co.) MOISAR. 5038

**Joseph B. Hyman**, *Ein Vakuum-Abnahme-Empfänger für feste Körper*. Vf. gibt einen Empfänger an, mit dem auch die Dest. von festen Körpern wie Naphthalin, Diphenyl, Anthracen u. Phenanthren durchgeführt werden kann. Mit ihm kann sowohl bei atmosphär. Druck wie bei geringeren Drucken dest. werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 90. 15/2. 1943. Philadelphia, Pa.)

E. HAHN. 5038

**François Duffau**, *Ein neuer Apparat zur Wasserdampfdestillation. Anwendung zur colorimetrischen Mikrobestimmung furfurolbildender Substanzen*. Beschreibung eines neuen App. zur Ausführung von Wasser-Dampfdestillationen. Zur Best. sehr kleiner Mengen Furfurol (I)-bildender Substanzen (Pentosen; Pentosane) werden diese mit HCl (D. 1,06) erhitzt. Das entstehende I wird übergetrieben u. die mit Anilinacetat gebildete Rotfärbung elektrophotometr. bestimmt (Blaufilter 0,47  $\mu$ ). Bis zu 2 mg Arabinose waren ausreichend genau erfassbar. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 873—77. Okt./Dez. 1946. Ministère de l'Agriculture, Serv. de la Recherche, Labor. de Biochim. et Physico-Chim. des céréales.) K. MAIER. 5038

**H. J. Hepp und D. E. Smith**, *Laboratoriums-Destillation von normalerweise flüssigen Kohlenwasserstoffen bei Atmosphärendruck*. Vf. untersuchen die Einfl. bei der Labor-Dest. von normalerweise fl. KW-stoffen, wenn dabei die Trennung

von nahe beieinander sd. Komponenten gewünscht wird. Eine geeignete Dest.-Kolonnen wird beschrieben. In ihr ist der Fraktionierteil mit einfachen Drahtwendeln gepackt u. die ganze Kolonne ist isoliert durch eine entsprechend dimensionierte elektr. Heizung, durch die es möglich wird, den Fraktionierteil unter annähernd adiab. Bedingungen zu halten. Die Kolonne ist mit einem bes. Kolonnenkopf versehen, der mit elektr. Armaturen zur automat. Einstellung des gewünschten Rücklaufverhältnisses ausgestattet ist. Mit Kolonnen dieser Art, die bis zu 100 theoret. Böden entsprechen können, gelingt u. a. die Trennung von n. u. Isopentan; Diisopropyl (2,3-Dimethylbutan) u. Isohexan (2-Methylpentan); 2,3- u. 2,4-Dimethylpentan; 2,4-Dimethylhexan u. Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan); 2,3,3- u. 2,3,4-Trimethylpentan u. z. T. sogar Piperylen (1,3-Pentadien) u. Cyclopentan. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 579—82. Sept. 1945. Bartlesville, Okla., Phillips Petroleum Co.)

KLASZKE. 5038

**John Lake Keays**, *Apparatur zur Reinigung von Kohlenwasserstoffen durch Rekrystallisation*. Zur Reinigung von höheren Paraffin-KW-stoffen durch Umkrystallisieren aus  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (I) wird eine App., bestehend aus 2 mit einem LIEBIG-Kühler verbundenen 5 Liter-Kolben entwickelt. In Kolben 2 wird der KW-stoff in I am Rückfluß gekocht, dann die abgekühlte Mutterlauge über eine Fritte in Kolben 1 gesaugt u. I von dort wieder in Kolben 2 zurückdestilliert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 391—92. 15/6. 1943. Vancouver, Kanada, Univ. of Brit. Columbia.)

MOSLÉ. 5038

**J. F. Weiler**, *Ein Capillar-Viscosimeter nach dem Pipettentyp, für bei Raumtemperatur feste oder zähflüssige Substanzen*. Das abgeänderte Pipettenscosimeter besitzt am Fuße eine Art Vorratsflasche. Dort hinein wird der Behälter mit der Analysenprobe gebracht u. an einem Draht befestigt, der durch einen 2. Arm läuft. Die App. kann in einem Wasserbad erhitzt werden u. nach Schmelzen der Substanz wird diese mit Hilfe des Drahtes angehoben u. von unten an die Pipette gebracht, die sich entsprechend auffüllen kann. Anschließend wird die Auslaufzeit bestimmt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 634. 15/8. 1942. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Techn., Coal Res. Lab.)

SAJAK. 5040

**Ernest L. Gooden**, *Die Entfernung von Luft aus Pulvern für die Dichtebestimmung*. Um die Luft, die zwischen den Partikeln einer feinpulvrigen Substanz eingeschlossen ist, vor Ausführung einer pyknometr. D.-Bestimmung sicher zu entfernen, wird eine App. (Abb.) beschrieben. Bei vorsichtiger Handhabung soll damit ein gleichmäßiges u. vollständiges Entweichen der Luftblasen ohne Substanzverlust erzielbar sein. Das Pyknometer wird zu dem Zweck in geeigneter Weise auf einem Vibrator montiert, wie er für Gesichtsmassagen etc. im Handel ist. Diese Anordnung befindet sich unter der Glocke eines Rezipienten. Durch Regulieren des Vakuums u. der Vibrationsintensität soll innerhalb weniger Min. die Luft aus der Suspension sicher zu entfernen sein. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 578—79. 15/9. 1943. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Agric. Res. Admin., Bur. of Entomol. and Plant Quarantine.)

PAVEL. 5042

**Harald Tötterman**, *Die Aräometermethode von CASAGRANDE zur Bestimmung der Korngröße bei feinverteiltem Material*. (Vgl.: CASAGRANDE, Die Aräometermethode zur Bestimmung der Korngrößenverteilung von Böden und anderen Materialien, Berlin 1934; SIEBER, Die chemisch-technischen Untersuchungsmethoden der Zellstoff- und Papierindustrie, Berlin 1943.) Statt der Spezialaräometer nach CASAGRANDE können auch zu diesem Zweck hergerichtete sog. Brauereiaräometer verwendet werden. — Wenn als Dispergator mehr als  $0,5 \text{ cm}^3$  Wasserglas verwendet werden, erhält man fehlerhafte Ergebnisse. Der Fehler kann vermieden werden durch Anbringen von Korrekturen, die die durch das Wasserglas erhöhte Dichte des W. berücksichtigen. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 55. 34—45. 1946.)

BECKMANN. 5042

**J. Mélon und M. J. Dallemagne**, *Eine mikropyknometrische Methode: Beschreibung einer Einrichtung, die im Vakuum arbeitet*. Es wird ein Mikropyknometer von 300—400 mg Gewicht u. etwa  $0,7 \text{ cm}^3$  Inhalt beschrieben, mit dessen Hilfe es möglich ist, im Vakuum an vergleichsweise sehr geringen Substanzmengen relativ zuverlässige Werte für die Dichte auch pulverisierter Stoffe zu erhalten. Die Meth. wird an Rechenbeispielen erläutert. (Ann. Soc. géol. Belgique, Bull. 67. B 93—B 100. Okt. 1943/Juli 1944.)

ZEDLITZ. 5042

**Martha Sobotka**, *Mikromethoden zur Bestimmung physikalischer Konstanten*. Die Mikroverf. zur Ermittlung des Mol.-Gew. werden mit Ausnahme der Kryoskopie erschöpfend behandelt. Ein neues Verf. zur Best. des Mol.-Gew. aus der



Dampfdichte, das auf dem Prinzip von BLACKMANN beruht, wird beschrieben. Das Hg-Verdrängungsverf. von NIEDERL wird ausgestaltet. Zur Best. des Mol.-Gew. in Lsgg. werden 2 neue Mikroverff., ein tensimetr. u. ein osmometr., ausgearbeitet; das ebullioskop. Verf. von MENZIES wird in brauchbare Form gebracht. Die zu den Unterr. verwendeten Geräte werden im einzelnen beschrieben. (Mikrochem. verein. Mikroschim. Acta 32. 49—102. 1944. Wien, Univ.) WESLEY. 5044

**M. G. Dupont und O. Lozach**, *Mikrobestimmung der Gefrierpunkterniedrigung in p-Azoxyanisol*. Zur Best. des Mol.-Gew. wird die Senkung des Klärungspunktes fl. p-Azoxyanisol (I)-Kristalle (d. h. das Verschwinden der die nemat. Phase kennzeichnenden Fluoreszenz) als Funktion der Konz. der darin gelösten Verb. benutzt. Man best. durch Extrapolieren die Grenzwerte des Quotienten  $\Delta t/c$  für unendlich kleine Konzentrationen. Für die Best. genügen wenige mg der zu untersuchenden Verb. u. einige Decigramm I. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 525—27. Sept./Okt. 1946. Paris, Ecole normale supérieure, Labor. de Chim.) WESLEY. 5044

**Earl Warrick und Paul Fugassi**, *Ein abgeändertes Ventil nach Stock*. Das abdichtende Hg kann durch einen 2-Weghahn ein- oder beiderseitig an die eingeschmolzene Glasfritte hochgedrückt bzw. davon abgesaugt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 13. Jan. 1943. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol.) BLUMRICH. 5048

**Wilburn A. Boggs**, *Schwimmerventil für konstantes Niveau*. Ein Glasschwimmer ist mittels eines Stückes dicken Gummischlauches, der einen bis in seine Mitte reichenden Quereinschnitt hat, derart am Zulaufrohr befestigt, daß bei steigendem Fl.-Stand weiterer Zulauf durch Schließen des Einschnittes grosselt wird. Skizze. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 201. März 1944. Torrance, Calif., Cabrillo.) ECKHARD. 5048

**Wilburn A. Boggs**, *Vorratsgefäß für heißes destilliertes Wasser*. (Vgl. vorst. Ref.) Beschreibung eines einfachen Gerätes, das unter Verwendung des in vorst. Ref. erwähnten Schwimmerventils ca. 6 Liter heißes dest. W. vorrätig hält, u. dem es mit ca. 98° in Portionen bis 1/2 Liter entnommen werden kann. Skizze. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 201. März 1944.) ECKHARD. 5048

**C. R. Noller**, *Ein Vorschlag zur Erwärmung von Mikrobechergläsern, Flaschen und Zentrifugengläsern*. Vf. beschreibt eine Vorr., die aus einem Messingblock, der Zentrifugengläser in dafür vorgesehenen Bohrungen aufnehmen kann u. einer Platte für Gläser u. Flaschen besteht u. von einem Träger gestützt wird. Zum Gebrauch werden Block u. Träger auf eine Wärmequelle gestellt, wodurch der Wärmegeh. der Vorr. abgestuft wird. 1 Zeichnung. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 834. 15/10. 1942. Stanford Univ., Calif., Dep. of Chem.) KIESSIG. 5048

**J. Brennan Gisclard**, *Einfache Anordnung zur Herstellung von Dampf-Luft-Gemischen*. Die beiden Enden eines Zweiweghahnes (8 mm-Rohr) werden ca. 35 mm vom Hahn entfernt abgeschnitten. Das eine Ende wird zugeschmolzen, das andere vom breiten Ende her durch die eine Bohrung eines zweifach durchbohrten Gummistopfens geführt. Durch die zweite Bohrung des Stopfens wird vom schmalen Ende her ein Glasrohr geführt, dessen eines Ende auf 2 mm verengt u. U-förmig umgebogen ist, so daß diese enge Öffnung dem offenen Ende des Hahnes gegenübersteht. Die zu verdampfende Substanz (z. B. Trichloräthylen) wird in das geschlossene Ende des Hahnes gefüllt, der dann gewogen wird. Der Hahn wird in den Stopfen u. dieser in das Mischgefäß eingesetzt, ein 40 mm weites, 20 cm langes Glasrohr, dessen eines Ende sich zu einem Glasrohr verengt. Durch das Glasrohr im Stopfen wird die Luft eingeführt, wobei durch Öffnen des Hahnes ein Teil der Substanz als Dampf mitgeführt wird. Nach Beendigung des Vers. wird der Hahn geschlossen u. gewogen, um die Menge der verdampften Substanz zu ermitteln. (Abb. im Orig.). (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 582. 15/9. 1943. Lansing, Mich., Michigan Dep. of Health, Bur. of Ind. Hyg.) PAVEL. 5048

**C. Nanjundayya und Nazir Ahmad**, *Ein Laboratoriumsgerät zur automatischen Erhaltung konstanter Feuchtigkeit in einer geschlossenen Kammer*. Die Kammer besteht aus einem wasserdichten Behälter, in den durch eine Glasröhre Niederdruckdampf aus einem elektr. geheizten Kolben geleitet wird. Ein Thermo-Hygrogroph kontrolliert die Feuchtigkeit u. betätigt einen Widerstand, der den Strom in der Erhitzerspule unterbricht oder schließt. Einige mit  $\text{CaCl}_2$  beschickte Schälchen in der Kammer dienen zur Überwachung der Wirksamkeit der automat. Vorrichtung. Ein kleiner Ventilator ist in der Kammer durch einen Gaseschirm getrennt ange-

bracht u. hält die Luft in Bewegung, ohne das zu prüfende Material zu beeinflussen. (Proc. nat. Inst. Sci. India 7. 73—77. 8/4. 1941. Bombay, Indian Central Cotton Committee, Technol. Lab.) PH. FRESENIUS. 5048

**D. T. Mitchell, Paul Schildneck und James Dustin, Labor-Umlaufeindampfer aus Glas.** Beschreibung eines kontinuierlich arbeitenden Labor-Eindampfgerätes, das das Einengen schäumender Substanzen erleichtert, einen großen Durchsatz ermöglicht u. für hitzeempfindliches Material geeignet ist. Der App. ist leicht auseinander zu nehmen u. zu reinigen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 754—55. Dez. 1944. Decatur, Ill., A. E. Staley Mfg. Co.) ECKHARD. 5048

**Dwight Williams und George S. Haines, Alundum-Gasdiffuseure.** Alundum-Extraktionshülsen werden mit Pyrexglasrohr zu Diffuseuren kombiniert. Druckverlust je nach Hülsengröße bei 1000 cm<sup>3</sup> Luftdurchsatz je Min. = 82—152 mm Hg. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 680. Nov. 1944. South Chasterion, W. Va., Westvaco Chlor. Prod. Corp., Res. Dep.) ECKHARD. 5048

**A. Gibert und J. Rossel, Wasserstoff-Verflüssiger für Temperaturen zwischen 20 und 55° K.** Das für Laborgebrauch gebaute Gerät erfordert keinen Kompressor, sondern geht von handelsüblichen 150-at-H<sub>2</sub>-Stahlflaschen aus, ist leicht nachzubauen, liefert 2—3 Liter fl. H<sub>2</sub> in der Std. u. gestattet daher erhebliche Massen abzukühlen bei leichter Regelbarkeit der Temperatur. Es arbeitet mit fl. N<sub>2</sub> von 55° K u. einem Arbeitsdruck von 75 at. Alle zum Nachbau nötigen Angaben sowie ein Arbeitsbeispiel u. zahlenmäßige Vgl. mit den Geräten nach NERNST, RUHEMANN, KEYES, AHLBERG, Fa. HOFER u. HILSCH werden mitgeteilt. — 3 Abb., 8 Zitate. (Helv. physica Acta 18. 343—50. 1945. Zürich, E. T. H.) PAULI. 5048

**L. I. Smith, F. L. Greenwood und O. Hudrlík, Ozon (ein Laboratoriumsozonisierapparat).** Vff. geben eine ausführliche Beschreibung eines Ozonisierapp. für Labor.-Zwecke mit 5 Skizzen u. führen Beispiele für die Verwendung von Ozon bei organ. Rkk. an. (Org. Syntheses 26. 63—76. 1946.) TROFIMOW. 5048

**Sidney W. Benson und George S. Forbes, Eine vielseitige verwendbare Apparatur für Photolyseuntersuchungen in der Gasphase.** 1. Mitt. Aceton- und Jodgemische. Es wurde die Photolyse von Aceton u. Aceton-Jodgemischen bei 60—140° untersucht. Ohne Jod entstehen CO, Äthan, wenig Biacetyl u. Methan, mit Jod kein Äthan, sehr wenig Methan, aber Methyljodid u. eventuell wenig Äthyljodid. Der Primärschritt führt mit einer Quantenausbeute  $\approx 1$ , zu einem aktivierten Acetylradikal, das leicht CO abspaltet, wahrscheinlich in heterogener Rk. mit einer Aktivierungsenergie von 16 kcal/Mol. Methan entsteht vermutlich neben Methyläthylketon. Die Aktivierungsenergie der Bldg. von Acetyljodid beträgt mindestens 9 kcal/Mol. Die App. besteht aus einer ringförmigen Hg-Resonanzlampe, die ca. 90% ihrer Energie in der Linie 2537 Å ausstrahlt. Bei einer von ihr erregten Hilfslampe ist die Reinheit dieser Linie über 99,5%. Das Rk.-Rohr ist in der Mitte unterteilt, Durchmesser 3,5 cm, Länge 2 × 61 cm, in einem Luftthermostaten; Quantenstrom durch das Rohr ca. 10<sup>18</sup> Quanten/Sekunde. Herstellung definierter Dampfgemische, Druckmessung im Rk.-Rohr, Best. der Durchflußgeschwindigkeit u. eine App. zur Mikrogasanalyse für Dampfdrucke bis 40 Torr bei Raumtemp. sind beschrieben. Jodide wurden nicht getrennt, elektrometr. titriert. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1399—1405. Juli 1943. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Chem. Labor.) DÖRR. 5048

**A. Piccard, Apparate zur automatischen Thermoanalyse.** Es wird ein App. beschrieben zur Thermoanalyse von Schmelzflüssen durch photograph. Registrierung der OSMONDSCHEN Kurve. Als einziges bewegliches Organ weist der App. ein Spiegelgalvanometer auf. Im Gegensatz zur n. Abkühlungskurve, bei der die Temp. T über der Zeit Z aufgetragen wird, zeigt die OSMONDSCHEN Kurve die Änderung dZ/dT über der Temp. T, weil dabei die Stellen T = const. der Abkühlungskurve als aufgesetzte Spitzen erscheinen. Das Registrierpapier wird derart photograph. hart gewählt, daß der Lichtzeiger nur langsam schwärzt und damit „Kalorigramme“ schreibt. Zwei solche u. der App. sind abgebildet. 2 Zitate. (Helv. physica Acta 18. 449 u. 460—66. 6/11. 1945. Chippis, Schweiz, Aluminiumindustrie AG.) PAULI. 5048

**B. H. Zimm und I. Myerson, Ein zweckmäßig kleines Osmometer** Beschreibung eines nur wenige ml fassenden, zur schnellen u. genauen Best. des osmot. Druckes in Lsgg. Hochpolymerer geeigneten App. (aus Glas, Dichtung nur am Umfang der Membranen, Korrektur capillarer Steighöhen, dynam. oder stat. Ablebung mit Kathetometer, Genauigkeit  $\pm 0,02$  cm). (J. Amer. chem. Soc. 68. 911—12. Mai 1946. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.) BLUMRICH. 5048



**R. H. Wagner**, *Gerät zur Messung des osmotischen Druckes von Hochpolymeren-Lösungen*. Beschreibung von Bau u. Anwendung eines Glasgerätes (Abb.) zur Best. des osmot. Druckes von (zum Schäumen neigenden) Lösungen von Hochpolymeren. — 26 Schrifttumshinweise. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 520—23. 19/8. 1944. Rochester, N. Y., Kodak Res. Laborr.) WESLY. 5048

**Thomas H. Vaughn und Eugene G. Nutting jr.**, *Löslichkeitsbestimmung mit Hilfe der Methode des Rückstandsvolumens*. Die beschriebene Meth. beruht auf folgender Tatsache: Wird beim Auflösen eines Stoffes in einem Lösungsm. die Löslichkeitsgrenze erreicht, so führt die weitere Zugabe dieses Stoffes zu einem proportionalen Ansteigen der Menge des ungelösten Rückstandes. Dieses Rückstandsvol. wird für verschied. Verhältnisse von zu lösendem Stoff u. Lösungsm. gemessen. Beim Auftragen dieser Werte erhält man zwei sich schneidende Geraden, der Schnittpunkt stellt die Löslichkeitsgrenze, d. h. die Löslichkeit des zu lösenden Stoffes bei der betreffenden Temp., dar. Die unterhalb der Löslichkeitsgrenze auftretenden Rückstände sind auf unlösl. Verunreinigungen des zu lösenden Stoffes zurückzuführen. Die Meth. ist schnell, einfach u. von ausreichender Genauigkeit; sie ist bes. geeignet für Handelsprodd. u. für Substanzen, die unlösl. Verunreinigungen enthalten. Sie ist nicht anwendbar für auflösende Stoffe, die flüchtig sind, sich nur sehr langsam lösen oder deren D. geringer ist als die des Lösungsmittels. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 454—56. 15/6. 1942. Wyandotte, Mich., J. B. Ford Co.) GEDSCHOLD. 5048

**A. L. LeRosen**, *Kontinuierlicher Waschapparat für Lösungen in organischen Lösungsmitteln*. Beschreibung zweier einfacher Anordnungen, bestehend aus Schütteltrichtern, die kontinuierliches Waschen organ. Lösungsm., die leichter oder schwerer als W. sind, mit W. gestalten. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 165. 15/2. 1942. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) PRCHAL. 5048

**Sydney Ross**, *Gebräuchliche Methoden zur Schaummessung*. Vf. diskutiert stat. u. dynam. Methoden zur Schaum-Messung an Flüssigkeiten. — 18 Zitate. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 329—34. 15/5. 1943. Stanford, Calif., Univ., Dep. of Chem.) MOSLE. 5048

**L. J. Brady und B. B. Corson**, *Strömungsmesser für Laborarbeiten unter Druck*. Vff. entwickeln einen Strömungsmesser (aus rostfreiem Stahl), der auch kleine Gasgeschwindigkeiten von etwa 500 cm<sup>3</sup>/h bei einem Maximaldruck von 140 Atmosphären auf elektr. Wege über eine Widerstandsmessung mit Hilfe einer WHEATSTONEschen Brücke zu messen erlaubt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 656—57. 15/8. 1942. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.) SAJAK. 5048

**Leon Moelandt**, *Mikrochemie*. Zusammenfassende Darst.: Entw.; Empfindlichkeit; Vorteile; Beispiele für die Anwendung; Einrichtung eines mikrochem. Labor.; Unterschied gegenüber Makrochemie; techn. Anwendungen; Apparatur. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 7. 71—94. April 1945. Antwerpen, N. V. Gevaert Photo-Prod.) R. K. MÜLLER. 5050

**Cesco Toffoli**, *Die rhiptographische Analyse*. 1. Mitt. (Vgl. C. 1939. I. 475.) Das Prinzip der rhiptograph. Analyse (fraktionierter Zusatz eines Reagens mit Best. einer physikal. Eig. nach jedem Zusatz) wird eingehend erläutert u. mit Beispielen belegt: Fällung von Metallen mit Pikrolonsäure u. 8-Oxychinolin, anorgan. Säuren mit Erdalkali- oder Schwermetallsalzen, Alkaloide mit Pikrinsäure (photocolorimetr.), Fettsäuren mit Cu-Acetat (colorimetr. mit symm. Diphenylcarbazid), Tanninsäure mit Pb-Acetat (densimetr.), Lecithin mit CdCl<sub>2</sub> in alkoh. Lsg., Sterine mit Digitonin in alkoh. Lsg., Mono- u. Disaccharide mit Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg., Aldehyde, Ketone, Ester u. dgl. in ziemlich konz. Lsg. in CCl<sub>4</sub> oder Ligroin mit SnCl<sub>4</sub> oder SbCl<sub>5</sub>. Als Vorzug der Meth. wird die Möglichkeit der Anwendung der Photometrie, Potentiometrie, refraktometr. Densimetrie, Interferometrie, Polarimetrie u. Tensiometrie, des Arbeitens in wss. oder organ. Lsg. u. mit verschiedensten Fällungsmitteln hervorgehoben. (Gazz. chim. ital. 74. 207—18. 1944. Roma, Ist. Sup. di Sanità, Labor. di Chim.) R. K. MÜLLER. 5050

**Cesco Toffoli und Adriana Flamini**, *Die rhiptographische Analyse*. 2. Mitt. *Dipikrat von 6-Oxy-8-[α-dimethylamino-γ-butyl]-aminochinolin* („Certuna“-Dipikrat). (1. vgl. vorst. Ref.) 3 italien. Präpp., die dem Malaria-mittel Certuna (BAYER) entsprechen, werden nach dem Verf. der rhiptograph. Analyse mit diesem u. untereinander verglichen, wobei als Fällungsmittel Pikrinsäure (I) verwendet u. bei jedem Teilzusatz die Zusatzmenge gegen die in der Lsg. colorimetr. bestimmte I-Konz. aufgetragen wird. Da die so erhaltenen Kurven nur einen Knickpunkt

aufweisen, kann angenommen werden, daß die Präpp. nur eine organ. Base enthalten. Die Lage des Knickpunktes an der gleichen Stelle zeigt, daß die Präpp. alle ident. sind. Die Extinktion  $E/1$  mm steht zu der I-Konz.  $P$  in der empir. Beziehung:  $P = 2,11 E + 0,33 E^2 + 0,20 E^3$ . (Gazz. chim. ital. 74. 219—34. 1944.)

R. K. MÜLLER. 5050

**D. S. Davis**, *Calciumchloridnomogramme*. (Vgl. C. 1945. II. 111.) Vf. entwirft ein Nomogramm, das es gestattet, aus D. u. Temp. der  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. ihren Geh. an  $\text{CaCl}_2$  u. den Gefrierpunkt der Lsg. zu ermitteln. Beim Vgl. der nomograph. ermittelten Werte mit den eingesetzten Mengen zeigte sich eine gute Übereinstimmung. Das Nomogramm wurde aufgestellt für  $\text{CaCl}_2$ -Lsgg. der D. 1,04—1,34 u. Temp. von 10—30°. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1393—94. Nov. 1942. Wyandotte, Mich., Michigan Alkali Comp.)

BRUKMANN. 5050

**Herman Yagoda**, *Analytische Muster für die Untersuchung von mineralischen und biologischen Materialien*. Vf. bespricht die Herst. von Abbildungen von mineral. u. biolog. Materialien auf dem Wege der direkten Kontaktabbildung. Die Abb. kann dabei auf physikal. Weise (Autoradiographie, Autoluminographie u. Magnetographie) oder chem. Weise (n. Kontaktabdruck u. elektrograph. Druck) erreicht werden. Die apparative Lsg. der Probleme bei den einzelnen Verf. wird beschrieben. — 70 Zitate. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 135—41. 15/2. 1943. New York, N. Y., U. S. Customs Labor.)

GERHARD GÜNTHER. 5050

**Edwin J. de Beer**, *Die Berechnung der Ergebnisse biologischer Bestimmungen mittels graphischer Methoden. Der All- oder Nichts-Typ des Verhaltens*.  $DL_{50}$  sowie Steigung u. Fehler von Dosis-Verh.-Kurven für den All- oder Nichts-Typ von Versuchsdaten können rasch mit Hilfe einer Reihe von Leitern (I) u. Nomogrammen (II) berechnet werden, ebenso die Aktivität u. die mit ihrer Best. verbundenen Versuchsfehler. Die Herst. von I u. II sowie ihre Anwendung wird beschrieben. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 85. 1—13. Sept. 1945. Tuckahoe, N. Y., Wellcome Res. Laborr.)

K. MAIER. 5050

**R. Conden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin**, *Ionophorese in Silicagel. Eine Methode zur Trennung von Aminosäuren und Peptiden*. Es werden 3 Methoden der elektrophoret. Trennung in Silicagel (I) beschrieben, wobei für kurzdauernde Elektrophorese I unbedeckt bleibt, während für längere Trennungszeiten eine völlige geschlossene App. oder mit einer Glasplatte abgedecktes I verwendet wird. Die App. besteht aus einem flachen länglichen Glastrog zur Aufnahme des puffergebundenen u. bei einigen Verss. mit Papierpulver versetztem I, der in einem größeren Glastrog mit Kühlwasser ruht. Nahe den Elektroden an den Schmalseiten wird Pufferlsg. kontinuierlich zugeführt. Das zu trennende Gemisch wird unter Berücksichtigung der Elektrosmose in der Nähe der Trogmitte in einem Ausschnitt der I-Füllung unter Zugabe von Pufferlsg. u. I eingefüllt. Der Grad der Trennung wird durch Anfärben eines zunächst auf I aufgedruckten Fließpapiers verfolgt, wobei Arginin durch eine modifizierte SAKAGUCHI-Rk., Serin mit Perjodsäure-NESSLERS Reagens, Histidin mit diazotierter Sulfanilsäure u. Methionin mit Na-Jodoplatinat differenziert wurden. Mit dieser Meth. wurden ein Wollhydrolysat in saure, bas. u. neutrale Aminosäuren sowie folgende Gemische aufgetrennt: Glycin-Serin, Alanin-Methionin, Lysin-Histidin, Glycin-Glycylglycin, Glutaminsäure-Asparaginsäure (Glutaminsäure + Asparaginsäure)-Cysteinsäure. Die Theorie der elektrophoret. Trennung wird abgeleitet. (Biochem. J. 40. 33—41. 1946. Torridon, Headingley, Wool Ind. Res. Assoc.)

NEHRING. 5054

**Oscar W. Richards**, *Phasendifferenzmikroskopie*. Kurze Beschreibung des Phasenkontrastmikroskops der SPENCER LENS Comp., bei dem das Phasenplättchen mittels Revolver ausgetauscht werden kann. Phasenplättchen mit Phasenverschiebungen von 0—0,4  $\lambda$  u. Durchlässigkeiten von 0—100% sind vorgesehen. Anwendung auf ungefärbte biolog. u. techn. Objekte. (Nature [London] 154. 672. 25/11. 1944. Buffalo, N. Y., Spencer Lens Comp.)

LINDBERG. 5056

**William F. Brown jr. und Sidney M. Rubens**, *Ein Doppeljoch-Platten-Permeameter*. In der bekannten Arbeitsweise der Doppeljochgeräte zum Ausgleich irgendwelcher Unsymmetrien wird ein Gerät zur Messung der n. u. der idealen Permeabilität von Blechstreifen bis ca. 1 m Länge, 30 cm Breite u. 4 mm Dicke beschrieben, bei dem die Feldwicklung um die beiden Jochhälften u. die Sekundärwicklung um die Prüfprobe gelegt ist. (J. appl. Physics 16. 713—17. Nov. 1945. Washington, D. C., Naval Ordnance Labor.)

FAHLENBRACH. 5060



**Stig Claesson**, *Eine Untersuchung der Adsorption von normalen, verzweigten und ungesättigten Fettsäuren und verwandten Verbindungen mit Hilfe der Adsorptionsanalyse.* (Vorl. Mitt.) Mit Hilfe eines vom Vf. u. TISELIUS stammenden modifizierten chromatograph. Verf., bei dem die Konz. refraktometr. best. werden, werden unverzweigte, verzweigte u. ungesätt. Säuren sowie einige von deren Abkömmlingen untersucht. Mit Hilfe einer durch Erhitzen vorbehandelten Kieselsäure „Merck gefällt“ lassen sich unverzweigte, verzweigte u. ungesättigte Säuren trennen, bei Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels. Dagegen macht sich ein Unterschied der Kettenlänge bei der Kieselsäure nicht bemerkbar. Die verzweigten Säuren werden schwächer, die ungesätt. stärker adsorbiert. Das Analoge ergibt sich für die Fettsäureester. Es ist möglich, so Gemische für analyt. Zwecke in die drei genannten Gruppen zu trennen. Durch Verwendung von Aktivkohle u. polaren Lösungsmm. gelingt dann die Zerlegung jeder der drei Gruppen nach der Kettenlänge, so daß eine volle quantitative Trennung möglich ist. Bei Substitution steigt die Adsorption mit der Stärke der Säure. Thioäther werden stärker adsorbiert als Äther. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 571—75. Sept. 1946. Upsala, Univ., Physik. Inst.)

K. L. WOLFF. 5062

**Olof Samuelson**, *Über die Anwendung von ionenaustauschenden Stoffen in der analytischen Chemie.* 11. Mitt. (10. vgl. Svensk. kem. Tidskr. 57. [1945.] 250.) Es wurde die Trennung von Kationen u. Anionen unter Verwendung eines organ. Ionenaustauschers untersucht. Durch eine 130 mm hohe Schicht von 12 mm Durchmesser von wasserstoffgesätt. Zeo-Karb wurden 50 ml mit 2500 mMol. eines reinen K-Salzes geschickt, mit 100 ml W. verdrängt u. Filtrat u. Waschwasser nach Vereinigung mit 0,1 n NaOH mit Methylrot titriert. Es wurden Lsgg. von Bromiden, Jodiden, Chloraten, Bromaten u. Jodaten benutzt. Bromate u. Jodate wurden red., dagegen gelang der Austausch mit Bromiden, Jodiden u. Chloraten von Li, Na, K, NH<sub>4</sub>, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Mn (II), Ni, Co, Al u. Cr (III) u. Bromiden u. Chloraten von Fe (III). Sie können somit alkalimetr. best. werden. Die Cr-Salze können auch in heißen Lsgg. abgetrennt werden. Ihre Komplexe in diesen Lsgg. sind somit weit schwächer als in Lsgg. von Sulfat u. Phosphat, die sich nicht quantitativ trennen lassen. Eine polarograph. Best. nach SCHWAER u. SUCHY von Seleniten erwies sich in Lsgg. von Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> u. Zn<sup>2+</sup> als ungenau oder unmöglich. Diese Kationen lassen sich jedoch leicht mit einem H-Ionenaustauscher vom Selenit trennen, worauf dieses polarograph. best. werden kann. (IVA 17. 5—9. 1946. Stockholm, Kgl. T. H., Inst. f. organ. Chem.)

FÖRSTER. 5062

**H. Lecoq**, *Analytische Untersuchungen über Anionen und Kationen mit der Elektrochromatographie.* Vf. findet, daß der Trenneffekt für Anionen an einer Adsorptionssäule erhöht werden kann, wenn man zwischen dem Kopf der Kolonne (Anode) u. dem Fuß (Kathode) eine Spannung von 80 V anlegt. Eine Erhöhung des Trenneffektes für Kationen erhält man, wenn man die Elektroden vertauscht. Das Fortschreiten der Adsorption kann mittels eines in Serie geschalteten Voltmeters verfolgt werden. Vf. gibt eine App. an, in der nach einer Elektrodialyse Anionen u. Kationen in 2 mit der Dialysierzelle in Verb. stehenden, zu ihr senkrechten Adsorptionssäulen Kationen u. Anionen unter Verwendung der gleichen Spannung, die die Elektrodialyse bewirkt, in der oben angegebenen Weise getrennt werden können. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 13. 20—26. Jan. 1944. Lüttich, Univ. Laboratoire de Chimie analytique et toxicologique.)

W. WALTER. 5062

**A. H. Gordon, A. J. P. Martin und R. L. M. Synge**, *Verteilungschromatographie freier Aminosäuren und Peptide.* Die auf Grund der Daten von ENGLAND u. COHN (C. 1935. II. 1685) hinsichtlich der Verteilung von Aminosäuren zwischen Butanol u. W. zu erwartenden Trennungen bei der Säulenverteilungschromatographie waren nur bei Verwendung von Cellulosepulver, nicht jedoch bei Silicagel als Stabilisator der wss. Phase befriedigend. (Biochem. J. 37. XIII—XIV. Okt. 1943.)

NEHRING. 5062

**G. C. M. Hamoir**, *Chromatographie in wäßriger Lösung an wasserunlöslichen Mineralsalzniederschlägen.* 1. Mitt. Anwendung auf die Trennung von Aminosäuren durch Adsorption an Ag<sub>2</sub>S. Das gefällte Ag<sub>2</sub>S wird durch mehrstd. Stehen in verd. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. aktiviert u. dann in die Chromatographiesäule eingefüllt. Aus wss. Lsg. vom pH 6—7 wurden an dieser Säule nicht adsorbiert: Glycin, Alanin, Serin, Valin, Threonin, Leucin, Prolin, Oxyprolin, Lysin u. Arginin. Bei pH 6 werden adsorbiert: Glutaminsäure, Asparaginsäure, Tryptophan, Histidin u. Phenylalanin (Tyrosin nach Aktivierung der Säule mit 0,1 mol. HNO<sub>3</sub>), die sich leicht eluieren lassen. Methionin läßt sich nach Adsorption nur mit 1 Mol. Essigsäure eluieren,

während Cystin u. Cystein teilweise nicht wieder eluiert werden konnten. Durch Variation des  $p_H$ , des Salzgeh. u. des verdrängten Ions lassen sich verschiedenartige Adsorptionsverhältnisse schaffen, die sich auch auf andere Mineralsalz-Ndd. übertragen lassen. Die Bedeutung der Ergebnisse wird auch im Hinblick auf die Adsorption organ. Ionen an der Oberfläche von Metallsalzfällungen diskutiert. (Biochem. J. 39. 485—90. 1945. Liège, Belgique, Univ., Fac. des Sci., Lab. de Biol. gén.) NEHRING. 5062

W. D. Owsley, *Hochspannungsbogen mit mehreren Elektroden für die spektrographische Analyse*. Vf. beschreibt einen App. (3 Abb.), mit dem gleichzeitig 12 Proben spektrograph. untersucht werden können, u. zwar ohne Entfernung der Elektroden. (Rev. sci. Instruments 13. 342—45. Aug. 1942. Norman, Okla., Univ., Res. Inst.; Duncan, Okla., Halliburton Oil Well Cementing Co.)

GOTTFRIED. 5063

F. Llewellyn Jones, *Die Konstanz der Anregung von Spektrallinien in der quantitativen Spektralanalyse*. Unters. der elektr. Verhältnisse in dem gebräuchlichsten Typ eines Funkenerzeugers für quantitative Spektralanalyse u. des Einfl. der verschied. Parameter auf den Anregungsvorgang. Ableitung der zur Aufrechterhaltung stabiler Anregung nötigen Bedingungen: Symm. Funkenstrecke mit planparallelen Elektrodenoberflächen zur Erzielung eines gleichmäßigen elektr. Feldes; Einhaltung exakter Werte für Widerstand u. Selbstinduktion im Entladungskreis zur Einhaltung einer best. Durchbruchstromstärke (I) für eine best. Durchbruchspannung (V); Herabsetzung der Funkendauer u. Tendenz zur Bogenentladung durch geringe Selbstinduktion im Entladungskreis; Justierung von Parallelkapazität u. Elektrodenabstand so, daß der Durchbruch möglichst in der Nähe der Scheitelspannung erfolgt, zur Verkürzung der Bogenphase der Entladung; Einhaltung eines konstanten Durchbruchpotentials an der Funkenstrecke durch UV-Bestrahlung bzw. Ionisation durch Hilfsfunkenstrecke; Benützung des gleichen Teiles der Entladung zur Exposition; Kontrolle der Wellenform der Potentialänderungen an der Funkenstrecke mit einem Kathodenstrahloszillographen; genügend großer Elektrodenabstand zur Ausbildung einer positiven Säule, welche für die Exposition zu verwenden ist, wenn höhere Empfindlichkeit verlangt wird; möglichst hoher Wert für I bei gegebener V zur Erzielung größter Lichtstärke der Entladung. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 317—22. Dez. 1945. Swansea, Singleton Park, Univ. Coll., Dep. of Physics.)

EICHHOFF. 5063

Román und Izu, *Anwendung der Spektrographie zur Untersuchung von Legierungen und flüssigen Brennstoffen*. 1. Mitt. *Spektralanalyse von Legierungen*. Grundlagen u. Einführung in die qualitative u. quantitative Metall-Spektrographie. (Rev. Aeronautica [2] 4. Nr. 36. 37—43. Nov. 1943. Nr. 37. 37—42. Dez. 1943.)

AMBERGER. 5063

M. G. Mellon, *Lichtabsorptionsspektrometrie*. Die Meth. der Messung der Lichtabsorption u. ihre Anwendung werden besprochen. — 91 Literaturangaben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 81—88. Febr. 1945. Lafayette, Ind., Purdue Univ.)

PH. FRESINIUS. 5063

J. Rud. Nielsen und Don C. Smith, *Analyse durch Infrarotspektroskopie. Anwendung einer neuen Methode auf Mischungen von Nitroparaffinen*. Am Beispiel der Analyse bin. u. tern. Mischungen von Nitromethan, Nitroäthan sowie 1- u. 2-Nitropropan wird eine Meth. erläutert, welche eine geringe Rechenarbeit erfordert u. dann anwendbar ist, wenn bei Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes eine Reihe von Wellenlängen gefunden werden können, bei welchen nur eine Komponente der Mischung stark absorbiert, während die anderen Komponenten an dieser Stelle nur schwach absorbieren. Im vorliegenden Beispiel läßt sich eine Genauigkeit von 0,1 Vol.-% absol. in dem Konz.-Bereich von 0—7 Vol.-% erreichen. Das Rechenverf. wird theoret. abgeleitet. Genauer besprochen werden: Berücksichtigung der Streustrahlung, Best. von Küvettenkonstante u. Schichtdicke sowie die Messung von Extinktionskoeffizienten. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 609—15. Okt. 1943. Norman, Okla., Univ., Res. Inst.)

EICHHOFF. 5063

Ludo K. Frevel, *Chemische Analyse mittels Pulverstreuung*. Vf. bespricht die röntgenograph. Identifizierung der krist. Komponenten von Feststoffgemischen (z. B. Kesselstein (I), Korrosionsprodd., Flußmittel, Pigmente, Füllstoffe, Minerale, Prodd. von Rkk. im festen Zustand usw.) nach der DEBYE-SCHERRER-HULL-Meth. u. die hierbei auftretenden Komplikationen. An Hand typ. Beispiele [I ( $FeFe_2O_4$ — $CaSO_4$ — $CaCO_3$ ) u. Goethit ( $\alpha$ - $FeO \cdot OH$ )-haltiger Albit ( $NaAlSi_3O_8$ )] zeigt Vf.



die Auswertung der Diagramme mittels einer modifizierten „Tripel-Index“-Meth. (vgl. HANAWALT, RINN u. FREVEL, C. 1939. I. 2647) u. tabelliert für 80 Al- u. 118 Fe-haltige Verb. die 3 jeweils intensivsten Linien in einer für die Auswertung zweckmäßigen Form. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 209—18. April 1944. Midland, Mich., Dow Chem. Co.)

PRCHAL. 5063

**J. J. de Lange und J. P. W. Houtman**, Identifikation von kristallinen organischen Verbindungen mittels Röntgenanalyse. Vf. fanden, daß ein einfacher Vgl. der Röntgenogramme krist. organ. Verb. eine nützliche Meth. zum Zwecke der Identifikation sein kann. Sie verglichen die Röntgenogramme von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen verschied. Carbonylverb. u. von 3,5-Dinitrobenzoesäureestern einiger Alkohole unter Anwendung der von ASTBURY entwickelten Technik. Dabei wurde gefunden, daß die Unterschiede im F. verschied. Proben von 2,4-Dinitrophenylhydrazon aus Acetaldehyd nicht auf einer verschiedenartigen Kristallstruktur beruhen, sondern nur das Ergebnis einer nicht entfernbaren Verunreinigung sind. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 891—96. Dez. 1946. Amsterdam-Delft, Lab. N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij.)

ELCHLEPP. 5063

**U. Panichi**, Ein neuer Polarisator. Vf. verwendet als Polarisator ein Prisma mit dem Querschnitt eines flachen Fünfecks mit Brechungskante  $U = \pi - 2P_{Na}$  ( $P =$  Einfallswinkel  $= (\pi/2) - B$ ), das aus Glas mit niedrigem Brechungsindex, Fluorit oder bei Unterss. im UV aus Uviolglas bestehen kann. Man kann auch 2 Prismen mit  $90^\circ$  Drehwinkel anwenden, z. B. zur Best. von Pleochroismus. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 1. 1094—97. Okt. 1946.)

R. K. MÜLLER. 5063

**Jacques Rabinovitch**, Einfluß des Reflexionsvermögens von Viertelwellen-Glimmerblättchen bei polarimetrischen Messungen. Es wird auf eine bes. Art von Fehlermöglichkeit hingewiesen, die sich bei dem Gebrauch von Viertelwellenlängenblättchen aus Glimmer ergibt. Es kann hiernach ein solches Blättchen als Kompensator zur Transformierung ellipt. polarisierter ( $E_0$ ) in geradlinig austretende Schwingungen (R) nur in sehr beschränktem Umfang Verwendung finden, da superponierte Reflexionseffekte der Oberflächen eine Restelliptizität  $\beta$  bedingen, deren Großachsenrichtung mit der Schwingungsrichtung von R eine Abweichung um  $\Delta\alpha$  erzeugt.  $\Delta\alpha$  u.  $\beta$  sind proportional dem Reflexionsvermögen des Blättchens u. um so namhafter, je stärker zirkulären Charakters die eintretende Schwingung ist, während sie für schwach ellipt. Schwingungen vernachlässigt werden können. Sie hängen ferner von der angewendeten Wellenlänge ab, u. zwar in dem Sinne, daß  $\beta$  ein Maximum zeigt für  $\Delta\alpha = 0$  u. umgekehrt für  $\beta = 0$  die geradlinige Schwingung eine maximale Abweichung aufweist. Die  $\Delta\alpha$  u.  $\beta$  auslöschenden  $\lambda$ -Werte gehorchen einem pseudoperiod. Gesetz; die Abweichungen zwischen 2 aufeinanderfolgenden Werten liegen in der Größenordnung von 0,002  $\mu$ . Hieraus ergibt sich zunächst, daß bei nicht sehr schmalen spektralen Banden ( $>$  Zehntel- $\text{\AA}$ ) das austretende Bündel z. T. depolarisiert ist. Dieses Verh. bedingt, daß wirklich genaue Messungen nur bei extrem kleinen Elliptizitäten ( $< 1^\circ$ ) möglich sind. Unter einschränkenden Bedingungen kommt das Viertelwellenblättchen auch bis zu  $10^\circ$  in Frage, sofern nämlich die Größe  $p = (n_2 + n_1)/(n_2 - n_1)$  [ $n_1, n_2 =$  Brechungsindices] um höchstens  $\pm 0,01$  von einer geraden ganzen Zahl abweicht. Für Elliptizitäten über  $10$  werden die Messungen in ihrer Genauigkeit gänzlich unbefriedigend. Eine gewisse Verbesserung der Fehlerbreite läßt sich durch „gekreuzte Messungen“ in zweierlei Richtungen nach F. GABLER u. P. SOKOB (vgl. C. 1942. I. 516) erzielen, jedoch wieder nur unter bes. Bedingungen u. gleichfalls bis zur maximalen Grenze von ca.  $10^\circ$ . Für höhere Grade der Elliptizität ist es unerlässlich, die störenden Reflexerscheinungen gänzlich zu beseitigen, was durch geeignete Immersion, aber auch durch Anbringen einer hauchdünnen reflexmindernden Schicht (z. B. Fluorieren) erfolgen kann. Wird die Reflexion auf unter  $1/3$  der ursprünglichen Stärke herabgedrückt, lassen sich mittels der Meth. von GABLER u. SOKOB auch bei beliebig hohen Elliptizitäten mit dem Glimmerblättchen einwandfreie Drehungswerte erzielen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 222. 650—52. 18/3. 1946.)

KLOCKMANN. 5063

**Aimé Cotton**, Bemerkungen zur Notiz von J. Rabinovitch. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. ergänzt die Ausführungen von J. RABINOVITCH in einigen Punkten: so wird die Nützlichkeit der zweifachen Messung in 2 unterschiedlichen Orientierungen des Kristalls zur Unterdrückung eines krist. Dichroismus unterstrichen, wobei aber darauf hinzuweisen ist, daß solche Doppelmessungen nicht bei jeder Best. mit demselben Blättchen wiederholt zu werden brauchen. Vf. empfiehlt die Doppelmessung

auch bei der Immersionsmeth. nach CHAUMONT. Die Restelliptizität ( $\beta$  im Sinne des vorst. Referates) stellt zwar eine Fehlerquelle, jedoch viel geringeren Ausmaßes dar als z. B. die Abweichung des Kompensators vom genauen Viertelwellencharakter der angewendeten Wellenlänge. Zur Behebung des letzteren Mangels werden Hinweise gegeben. — Glimmerblättchen zeigen im übrigen in ihrem opt., die Restelliptizität betreffendem Verh. von ihrer Herkunft abhängige, starke individuelle Unterschiede. Vf. berichtet z. B. über ein extrem gutes, physikal. näher untersuchtes Exemplar, das für  $\lambda$  5765 völlig fehlerfreie Ergebnisse lieferte. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 222. 652—54. 18/3. 1946.) KLOCKMANN. 5063

**Fr. P. Coheur**, Über die Temperaturmessung mit Hilfe von Molekülbanden. Die Best. der Temp. von Lichtquellen aus der Intensität von Rotationslinien einer Molekülbande nach dem Verf. von BIRGE [1922] geht von der Voraussetzung eines therm. Gleichgewichtes in der Lichtquelle aus. Daß diese Voraussetzung bei den Rotationslinien des AlO nicht erfüllt ist, wird experimentell gezeigt. Unabhängig von extrem verschied. Verhältnissen in Lichtbögen, die mit Al bzw. Al-Verbb. beschickt sind, ergibt sich eine Temp. von  $4000 \pm 300^\circ$ . Die Rotationslinien des AlO können demnach nicht die Temp. der Lichtquelle angeben, sondern lediglich Orte, an welchen eine Temp. von  $4000^\circ$  herrscht. Zur Erklärung wird angenommen, daß die Temp. von  $4000^\circ$  für die Bldg. von AlO optimal ist, daß oberhalb dieser Temp. Dissoziation eintritt, während unterhalb die Bldg.-Wahrscheinlichkeit geringer ist. Entsprechende Verss. zeigen, daß die Rotationslinien des AlO nur unterhalb von  $4000^\circ$  zur Best. der Temp. einer Lichtquelle dienen können. Aus dieser Unters. wird geschlossen, daß die Temp.-Messungen nach dieser Meth. auch mit Banden anderer zweiatomiger Moll. sehr mit Vorsicht aufzunehmen u. zu überprüfen sind. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 28. 569—73. 1942. Lüttich, Univ., Inst. Astrophysique.) EICHHOFF. 5063

**P. Ellinger und M. Holden**, Fluorimetrie. Die Bestimmung fluoreszierender Pigmente durch ihre Fluoreszenzintensität. Verschied. Methoden der Fluoreszenzmessung werden an Lsgg. von Chininsulfat in 0,1 n  $H_2SO_4$ , Riboflavin in W., Thiochrom in W., Eosin bläulich in Isobutanol u. in 0,02 n NaOH erprobt. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 115—21. April 1944. London, Lister Inst.) PH. PRESENIUS. 5063

**Richard P. Krebs und H. J. Kersten**, Photoelektrisches Fluorimeter. (Vgl. C. 1945. II. 544.) Abb. u. Beschreibung eines photoelektr. Fluorimeters hoher Empfindlichkeit. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 132—33. 15/2. 1943. Cincinnati, Ohio, Univ., Dep. of Phys.) R. MATTNER. 5063

**K. Schlossmacher**, Die Verwendung der Mikroselenphotoelemente zu Absorptionsmessungen. Durch Aufnahme von Eichkurven wird gezeigt, daß das Selenphotoelement Mikrozele S 12 (Dr. B. LANGE) Proportionalität zwischen Photostrom u. Beleuchtungsintensität in einem Bereich geringer Intensitäten besitzt. Dadurch wird es zu kristallphotometr. Messungen geeignet. Es wird eine App. beschrieben, in der diese Zelle Verwendung findet. Sie liefert Absolutwerte der Durchlässigkeit. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Mh., Abt. A. 1944. 97—104. Juni. Königsberg/Pr.) W. FABER. 5064

**Arthur C. Hardy**, Beobachtungs- und Beleuchtungsbedingungen in der Spektrophotometrie und Colorimetrie. In Anknüpfung an Vereinbarungen der Internationalen Kommission für Beleuchtung (1931) u. der amerikan. „Standards Association“ (1942) wird der bes. Einfl. der Oberflächenbeschaffenheit auf die Messungen erörtert. Proben gleicher Oberflächenart, wie viele Prodd. der Massenfabrikation (Textilien, Papier), zeigen bei jeder Beleuchtungs- u. Betrachtungsart ein reflexmäßig fast ident. Verh.; die Messungen können also unter beliebigen, wenn auch nicht gleich günstigen Bedingungen, vorgenommen werden. Bei ungleicher Beschaffenheit der Oberfläche erscheint es erforderlich, diejenige Prüffart auszuwählen, die sich gegenüber den Verschiedenheiten am wenigsten empfindlich verhält. Eine solche ist z. B. darin gegeben, daß die Probe in einer mattweiß reflektierenden Kugel durch eine Öffnung scharf senkrecht beleuchtet wird u. ein Teil des reflektierten, von der Kugelwand alsdann gesammelten u. diffus zerstreuten Lichtes, durch eine zweite Öffnung austretend, der Beobachtung dient („normal-diffuse“ Meth.). Die hohe Unempfindlichkeit des Verf. wird durch Beispiele belegt (Diagramm). Vf. hält insofern dieses Prinzip (mit nur geringen Abänderungen) auch bei starkst differierenden Oberflächen für empfehlenswert. (J. opt. Soc. America 35. 289—92. April 1945. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.)

KLOCKMANN. 5064



**Herbert J. Dutton und Glen F. Bailey**, *Modifizierung des Cenco-Spektrophotometers zur Messung von Reflexions- und Fluoreszenzspektren*. Eine einfache Modifizierung des Cenco-Spektrophotometers erlaubt die Messung von Reflexions- u. Fluoreszenzspektren. Die Fluoreszenz-Anordnung ist so eingerichtet, daß in derselben Richtung, aus der das anregende Licht kommt, beobachtet wird. Sie ist anderen möglichen Anregungen dadurch überlegen, daß die Form der spektralen Energie-Verteilungskurve u. die Lage des Maximums von der Konz. der fluoreszierenden Substanz unabhängig ist. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 275—77. 15/4. 1943. Albany, Calif., U. S. Dep. of Agric., West. Region. Res. Labor.)

SCHÖTTLER. 5064

**Irving M. Klotz**, *Ultraviolett-Photometer zur Analyse von Lösungen*. Es wird ein einfaches UV-Photometer beschrieben, das aus einer Strom-Spannung-stabilisierten UV-Lampe (2537 Å) mit einer Konstanz der Strahlung von 0,1—0,2% u. einer Photozellen-Verstärkeranordnung besteht. Vf. zeigt die Anwendung für die Best. von *Phenol* (Bereich 5—15 mg/Liter, Empfindlichkeit ca. 3 mg/Liter), *Sulfanilamid* (Bereich 0,2—0,6 mg/Liter) u.  $\text{KNO}_3$  (Bereich 0,2—0,6 g/Liter) u. diskutiert die mögliche Anwendung für andere, bes. aromat. Verbindungen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 277—78. 15/4. 1943. Evanston, Ill., Northwest Univ.)

SCHÖTTLER. 5064

**Allan P. Sargent**, *Wissenschaftliche Farbmessung*. Weiterentw. des schon 1884 in der Brauindustrie gebrauchten LOVIBOND-Tintometers, bei welchem die Farbe mit im Farbton abgestuften braunen Glasstreifen verglichen wurde, wobei die Farbtiefen im Verhältnis 1 : 5 : 10 gestaffelt sind, so daß sich die Glasstreifen additiv gebrauchen lassen u. die Farbtiefe durch eine einfache Zahl gegeben wird. Das LOVIBOND-Nesslerimeter ist auch für rot, blau u. gelb verwendbar. (Glass Ind. 26. 561—62. Dez. 1945.)

F. HEINRICH. 5065

**Anne G. Loscalzo und A. A. Benedetti-Pichler**, *Titration von Mikrogrammproben*. Es wird eine Vorr. zur Titration kleinster Voll. von 0,05—0,5 mm<sup>3</sup> beschrieben. Als Burette dient eine Mikropipette, aus der bis zu 0,05 mm<sup>3</sup> Lsg. durch Anlegung eines Luftüberdruckes mittels einer Niveauvorr. herausgedrückt werden können. Die Wanderung des Fl.-Meniskus in der Burette wird durch das Okularmikrometer eines Mikroskopes gemessen u. damit das Vol. der Maßlsg. ermittelt. Als Titriergefäß dient ein Capillarrohr, in dessen kon. Spitze ein Tropfen der zu titrierenden Lsg. eingebracht ist. Period. Druckänderungen des Luftpolsters in der Capillare bewirken Pulsation u. damit Durchmischung des zu titrierenden Tropfens. Die ganze Vorr. ruht in einer feuchten Kammer im Gesichtsfeld eines Mikroskopes. Endpunktserkennung durch Farbumschlag gelöster Indicatoren ist wegen geringer Schichtdicke nicht möglich; dagegen beschreiben Vf. einige durch Adsorption an Festkörpern gewonnene heterogene Indicatorsysteme, z. B. an Seidenfasern adsorbiertes Methylrot oder Jodid/Jodat an Stärkekörnern für acidimetr. Titrationsen. Dichlorfluorescein in Ggw. von Dextrin u. einem Dispersionsmittel (Triton NE) dient als Adsorptionsindicator für argentometr. Titrationsen nach FAJANS. Eine Eichung der Vorr. wird beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 187—91. März 1945. New York, Univ., Dep. of Chem., Washington Square Coll.)

MOISAR. 5066

**A. A. Benedetti-Pichler und Sidney Siggia**, *Endpunkt bei Mikrotitrationen mit Farbindicatoren*. Für die Ausführung von Mikrotitrationen werden die Lsgg. mit gleicher Konz. wie in der Mikroanalyse vorgeschlagen. Die Endresultate der Verss. mit Farbindicatoren bei der Mikrotitration werden besprochen, wobei sowohl der Farbwechsel der titrierten Lsg. als auch das Auftreten eines Farbeffektes in kleinen Anteilen der Mischung erwähnt wird. Es kann gezeigt werden, daß bei der Mikrotitration das Licht annähernd aus der gleichen Entfernung durch die zu titrierende Lsg. fallen muß wie bei der Makroanalyse, wenn die Indicatorkonz. ident. ist mit der bei der n. Ausführung. Trotz der Notwendigkeit, mit Vol. der Größenordnung 0,1 ml zu arbeiten, kann eine 4 cm dicke Schicht bei der Mikroausführung verwendet werden, wenn der Endpunkt in einem Capillarcoloroskop (Zeichnung angegeben), das einen Teil des Titrationsgefäßes darstellt, best. wird. Bei Titrationsystemen, bei denen Farbänderungen best. werden, werden organ. Lösungsm. zur Festlegung des Endpunktes benutzt, ähnlich wie in der Jodometrie. Eine mathemat. Berechnung zeigt, daß Fehlergebnisse auftreten, wenn zu geringe Mengen angewendet werden. Jodometr. Titrationsen erfordern einen Tropfen Chlf. als Indicator, argentometr. können auf eine Milligrammskala umgestellt werden. 4 Tabellen, 4 Zeichnungen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 828—32. 15/10. 1942. Flushing, N. Y., Queens Coll.)

KIESSIG. 5066

**G. Gopala Rao, J. V. S. Ramanjaneyulu und V. Madhusudana Rao, Katalyse in der volumetrischen Analyse. 1. Mitt. Jodometrische Bestimmung von Persulfaten.** Die Umsetzung zwischen Kaliumpersulfat (I) u. KJ in neutraler Lsg. wird wesentlich beschleunigt durch den Zusatz von  $Cu_2J_2$  (II), so daß auf diese Weise eine volumetr. Best. von I möglich ist. Die Verss. wurden mit verschied. Mengen an KJ u. II bei 27° ausgeführt. Die Menge an KJ beträgt zweckmäßigerweise das 20 bis 50fache der von I. Folgendes Verf. wird angegeben: 20 cm<sup>3</sup> der zu untersuchenden Lsg. von I + 20 cm<sup>3</sup> 0,5 mol KJ-Lsg. + 5 cm<sup>3</sup> II-Suspension (0,015 g II in 1 cm<sup>3</sup> wss. Suspension) werden in einer verschlossenen Flasche geschüttelt u. in Abständen von 10 zu 10 Min. Proben entnommen u. die frei gewordene J-Menge mit Thio-sulfat titriert. Meistens ist die Rk. nach 10 Min. bereits beendet. Die Meth. arbeitet etwa 3mal schneller als die von ZOMBORY angegebene (Verwendung von KCl als Katalysator). (Proc. nat. Inst. Sci. India 11. 331—33. 30/9. 1945. Andhra Univ.)  
FUCHS. 5066

**G. Gopala Rao, C. R. Viswanadham und J. V. S. Ramanjaneyulu, Katalyse in der volumetrischen Analyse. 2. Mitt. Jodometrische Bestimmung von Vanadat mit Oxalsäure als Katalysator.** (1. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten den katalyt. Einfl. von Oxalsäure (I), Citronensäure (II), Weinsäure (III) u. Malonsäure (IV) auf die Umsetzung zwischen Vanadat (V, angewandt in der Form von  $NaVO_3$ ) u. KJ in Ggw. von  $H_2SO_4$ . I erhöht die Rk.-Geschwindigkeit beträchtlich (z. B. war unter sonst gleichen Bedingungen die Rk. bei Ggw. von I nach 5 Min. bereits beendet, während ohne I nach 40 Min. erst etwa 60% umgesetzt waren). II wirkt weniger günstig, aber noch stark, u. III u. IV nur noch wenig. I eignet sich also zur volumetr. Best. von V mittels KJ. Auf Grund der Verss. mit verschied. Mengen an I wird folgendes Verf. angegeben: 20 cm<sup>3</sup> der zu untersuchenden Lsg. von V + 20 cm<sup>3</sup> 0,25 mol. KJ-Lsg. + 5 cm<sup>3</sup> 0,125 mol. I-Lsg. werden in eine enge, zylindr. Gaswasch-flasche eingefüllt u. durch die Lsg. 30 Min. lang ein  $CO_2$ -Strom zur Entfernung von  $O_2$  geleitet; sodann werden 5 cm<sup>3</sup> 4n  $H_2SO_4$  zugegeben u. noch 5 Min.  $CO_2$  in mäßigem Strom durchgeleitet. Die Lsg. bleibt einige Zeit stehen u. von Zeit zu Zeit bis zur Konstanz wird die freigewordene Menge an J mit Thio-sulfat bestimmt. (Proc. nat. Inst. Sci. India 11. 333—35. 30/9. 1945.)  
FUCHS. 5066

**G. Gopala Rao, J. V. S. Ramanjaneyulu und V. Madhusudana Rao, Katalyse in der volumetrischen Analyse. 3. Mitt. Jodometrische Bestimmung von Persulfat mit Ferrosulfat als Katalysator.** (2. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten den Einfl. von Ferroammoniumsulfat (I) auf die Geschwindigkeit des Umsatzes von KJ mit Persulfat (Best. des freigewordenen J mit Thio-sulfat). Wurde der Lsg. kein I zugesetzt, so hatten sich nach 1 Std. erst 88% des Persulfats umgesetzt, während bei Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> 0,02 n Lsg. von I zu 20 cm<sup>3</sup> 0,02 n Persulfatlsg. die Rk. bereits nach 15 Min. beendet war. Bei Erhöhung der Menge an I u. an KJ verläuft die Rk. noch rascher. Mehrere quantitative Verss. zeigen, daß so Persulfat mit einem Fehler < 1% bestimmt werden kann. I ist wirksamer als CuJ. (Proc. nat. Inst. Sci. India 12. 277—78. Juni 1946.)  
FUCHS. 5066

**G. Gopala Rao und J. V. S. Ramanjaneyulu, Katalyse in der volumetrischen Analyse. 4. Mitt. Bestimmung von Vanadat in Gegenwart von Eisen, Molybdän und Wolfram.** (3. vgl. vorst. Ref.) Zu der zu untersuchenden Salzlsg. wurden 25 cm<sup>3</sup> 0,25 n Oxalatlsg. + 20 cm<sup>3</sup> 0,25 mol. KJ-Lsg. gegeben. Nach Durchleiten eines  $CO_2$ -Stromes durch das Gemisch (etwa 30 Min. lang) wurden 5 cm<sup>3</sup> 4 n  $H_2SO_4$  ( $O_2$ -frei!) zugesetzt; die Rk. war dann nach 5 Min. beendet. Best. des J erfolgte mit Thio-sulfat. V konnte so in Ggw. der anderen in der Überschrift genannten Metalle mit einem Fehler von < 2% best. werden. Bei Abwesenheit des Oxalats wird die Summe aus Fe u. V erhalten: 25 cm<sup>3</sup> der zu untersuchenden Lsg. + 5 cm<sup>3</sup> 4 n  $H_2SO_4$ , Durchleiten von  $CO_2$  (15 Min.), Zusatz von 2 g KJ; Genauigkeit wie vorher. (Proc. nat. Inst. Sci. India 12. 279—80. Juni 1946.)  
FUCHS. 5066

**J. V. S. Ramanjaneyulu und G. Gopala Rao, Katalyse in der volumetrischen Analyse. 5. Mitt. Colorimetrische Bestimmung von Vanadium.** (4. vgl. vorst. Ref.) Die Meth. beruht ebenso wie l. c. beschrieben, auf dem Umsatz des Vanadats mit HJ in Ggw. von  $CO_2$  u. Na-Oxalat. Die hierbei freiwerdende J-Menge wird nach Zusatz von Stärke durch Vgl. mit Standardlsgg. colorimetr. bestimmt. Beispiel: 10 cm<sup>3</sup> Vanadatlg. + 10 cm<sup>3</sup> 1%ig. KJ-Lsg. + 5 cm<sup>3</sup> 0,1 n Na-Oxalatlsg. + 0,25%ig. Stärkelsg., Auffüllen der Mischung auf 50 cm<sup>3</sup> mit dest. W., Durchleiten von  $CO_2$ , Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> 4 n  $H_2SO_4$ . Die Meth. arbeitet auch bei Anwesenheit von nur 0,001 mMol (u. weniger) noch sehr genau. (Proc. nat. Inst. Sci. India 12. 281 bis 282. Juni 1946.)  
FUCHS. 5066



**J. V. S. Ramanjaneyulu und G. Gopala Rao**, *Katalyse in der volumetrischen Analyse*. 6. Mitt. *Jodometrische Bestimmung von Vanadat mit Ferrosulfat als Katalysator* (5. vgl. vorst. Ref.)  $\text{FeSO}_4$  wirkt beschleunigend auf den Umsatz zwischen Vanadat u. HJ (vgl. l. c.), so daß die Best. von V zweckmäßig in Ggw. von  $\text{FeSO}_4$  ausgeführt wird. Beispiel:  $15 \text{ cm}^3$  0,05 n Vanadatlg. +  $20 \text{ cm}^3$  0,25 mol. KJ-Lsg. (Entfernung der Luft mit  $\text{CO}_2$ ) +  $5 \text{ cm}^3$  4 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $2 \text{ cm}^3$  0,02 mol.  $\text{FeSO}_4$ -Lsg., Titration mit Thiosulfat. Die Rk. war nach 15 Min. beendet, während bei Abwesenheit von  $\text{FeSO}_4$  auch nach 1 Std. erst 80% umgesetzt waren. An Hand mehrerer Beispiele wird gezeigt, daß das Optimum an  $\text{FeSO}_4$ -Zusatz von der Menge an vorhandenem V abhängt. Meßfehler < 0,5%. (Proc. nat. Inst. Sci. India 12. 283—85. Juni 1946.)  
FUCHS. 5066

**V. Van den Bosch**, *Die Methoden der analytischen Chemie*. Übersichtsarbeit über Polarographie. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 7. 23—31. Febr. 1945. 8. 98—105. Mai 1946.)  
GEHLEN-KELLER. 5066

**Otto H. Müller**, *Untersuchungen mit dem Polarographen*. Zusammenfassender Überblick über das Prinzip des Polarographen u. seine vielseitige Anwendung für polarograph., polarometr. u. amperometr. Untersuchungen. 59 Literaturzitate. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 99—105. 15/2. 1942. New York, N. Y., Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Anatomy.)  
FORCHE. 5066

**I. M. Kolthoff und E. F. Orlemann**, *Beseitigung der Wasserstufe bei polarographischen Arbeiten*. Wenn die Elektrolytkonz. beim Polarographieren von reduzierbaren Substanzen größer als 0,5 mol. ist, tritt eine ungewöhnliche Stufe auf, die auf die Red. von Wassermoll. gemäß  $\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H} + \text{OH}^-$  zurückzuführen ist. Diese „Wasserstufe“ beginnt bei ca.  $-0,9 \text{ V}$  u. erreicht ein Maximum bei ca.  $-1,35 \text{ V}$  (gemessen gegen die gesätt. Calomelektrode). Wenn sie nicht unterdrückt wird, gibt sie zu großen Fehlern bei der Best. von z. B. Zn Anlaß. Von mehreren geprüften capillarakt. Substanzen ist nur ein Zusatz von 0,01% Gelatine zur vollständigen Unterdrückung der Wasserstufe geeignet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 321—23. 15/4. 1942. Minneapolis, Minn., Univ.)  
FORCHE. 5066

**L. J. Anderson und J. C. Hindman**, *Ein vielseitiges, stetig anzeigendes Röhrenvoltmeter*. Das auf einer 5- u. einer 1-Gitterröhre, 5 Batterien usw. zusammengesetzte, wohlfeile Instrument mit kleinem Gitter- u. Betriebsstrom, dessen Schaltung, Charakteristik u. Handhabung beschrieben werden, eignet sich gleich gut für hochohmige Systeme (Glaselektroden), elektrometr. Titrationen u. als Nullinstrument. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 42—45. Jan. 1943. La Jolla, Calif., Univ., Scripps Inst. of Oceanography.)  
BLUMRICH. 5066

**Francisco Yoldi-Bereau und Jaime Gracián-Tous**, *Potentiometrische Bestimmung von Säuregemischen*. — *Verwendung nichtwäßriger Lösungsmittel*. 1. Mitt. *Chinhydronelektrode*. Zur Best. schwacher Säuren in ihren Gemischen wird ein potentiometr. Verf. mit Chinhydronelektrode in alkoh. Lsg. vorgeschlagen. Durch die Verwendung dieses Lösungsm. werden die Schwierigkeiten vermieden, die durch die Hydrolyse der bei der Neutralisierung gebildeten Salze entstehen. Es werden, wie vergleichende Bestimmungen in wss. u. in alkoh. Lsg. zeigen, für verschiedene Gemische schwacher Säuren deutlich getrennte scharfe Knickpunkte erhalten, u. die Fehler bleiben innerhalb zulässiger Grenzen, während in wss. Lsg. die Trennung nicht möglich ist oder die Fehler zu hoch sind. — Die Meth. ermöglicht auch eine Best. von  $\text{HNO}_3$  neben organ. Säuren in Gemischen, wie sie beim Anschluß verholzter Stoffe zur Cellulosegewinnung anfallen u. für die bei Best. in wss. Lsg. im günstigsten Fall unscharfe Kurven u. ein Fehler von 20% für Essigsäure u. 4% für  $\text{HNO}_3$  erhalten werden. — Es wird mit einer Chinhydronelektrode gearbeitet, die als Grundlage elektrolyt. vergoldetes Pt hat. Das Gleichgewichtspotential stellt sich schnell ein (1—3 Min.). (An. Física Quím. 39 ([5] 5). 710—34. Dez. 1943. Sevilla, Univ.)  
v. DECHEND. 5066

**Francisco Yoldi-Bereau und Jaime Gracián-Tous**, *Potentiometrische Bestimmung von Säuregemischen*. — *Verwendung nichtwäßriger Lösungsmittel*. 2. Mitt. *Antimonelektrode*. (1. vgl. vorst. Ref.) Zur potentiometr. Best. von Säuren in ihren Mischungen kann in alkoh. Lsg. die Sb-Elektrode statt der Chinhydronelektrode mit Vorteil dann verwendet werden, wenn die Zersetzlichkeit des Chinhydrons in schwach alkal. Lsg. stört. Im allg. ist jedoch die Chinhydronelektrode vorzuziehen; der Hauptnachteil der Sb-Elektrode ist die sehr langsame Einstellung des Gleichgewichtspotentials. Die wiedergegebenen Kurven mit deutlichen Knickpunkten sind mit einer Sb-Stabelektrode nach BRITTON erhalten; dagegen gibt eine nach

SHUKOW hergestellte Elektrode mit elektrolyt. Sb-Überzug auf Pt-Draht unbrauchbare Resultate. (An. Física Quím. 39 ([5] 5). 735—42. Dez. 1943.)

V. DECHEND. 5066

**Winslow H. Hartford**, *Messungen des  $p_{\text{H}}$ -Wertes von Chromsäurelösungen mit Glaselektroden*. Die Wrkkg. von Temp., Reinheit der Säuren u. W. auf den  $p_{\text{H}}$ -Wert von Chromsäurelg. wurde untersucht u. unwesentlich gefunden, außer kleinen Veränderungen mit der Temp. in verd. Lösungen. Ein beträchtlicher Unterschied besteht zwischen den verschied. Meßinstrumenten unterhalb von  $p_{\text{H}}$  2. Er steigt bei fallendem  $p_{\text{H}}$  u. hat bei  $p_{\text{H}}$  0 ungefähr den Wert 0,2  $p_{\text{H}}$ . Ein Teil dieses Unterschiedes kann auf die verschied. Verbindungsfl. der einzelnen Instrumente zurückgeführt werden, der andere Teil ist noch ungeklärt. Berechnungen zeigen, daß der genaue  $p_{\text{H}}$ -Wert nahe dem durch Messungen mit der angewandten Glaselektrode gefundenen liegt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 174—76. 15/2. 1942. Baltimore, Md., Mutual Chemical Co. of America.)

SAJAK. 5066

**Herman A. Liebafsky**, *Die (berechenbare) Konzentrierung von Standardlösungen infolge Verdunstung*. Durch Entnahme von Standard-Lsgg. aus einer Vorratsflasche u. Ersatz des entnommenen Vol. durch trockene Luft wird die Standard-Lsg. konzentrierter, wenn sich die Luft mit Wasserdampf sättigt. Vf. gibt eine Formel an, nach der sich bei nahezu entleertem 15 Liter-Vorratsgefäß eine Normalitätserhöhung um etwa 0,02 % ergibt, wenn 0,024 g/Liter als Wassergeh. der mit Wasserdampf gesätt. Luft angenommen werden u. keine anderen Wasserverluste aus der Standard-Lsg. eintreten. Diese Änderung ist im allg. zu vernachlässigen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 349. 19/5. 1944. Schenactady, N. Y., Gen. Electric Co.)

PAVEL. 5070

**Schloemer**, *Chloramin in der Analyse*. Chloramin (I) enthält 25,2—25,5 % akt. Cl bei einem Mol.-Gew. von 281,94. 15 g I werden in 500 cm<sup>3</sup> W. gelöst, ev. filtriert u. auf 1 Liter aufgefüllt. Die Lsg. wird mit arseniger Säure oder Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gegen KJ-Stärkelsg. als Indicator eingestellt, indem man die I-Lsg. in abgemessene Menge n/10 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einfließen läßt. Die n/10 I-Lsg. soll lange haltbar sein. Vf. verweist ausdrücklich auf 15 Schrifttumsstellen, in denen ihre Verwendung bes. in der allg. analyt. Chemie, bei der toxikolog. u. der Arzneimittelanalyse, in der Lebensmittelchemie, der Fettanalyse, bei der Analyse von Trinkbranntweinen, Fruchtessenzen, Zucker usw. erwähnt wird. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 87. 227. Jan./März 1944. Landsberg/W.)

LIEBNER. 5072

**Anil Kumar Majumdar**, *Das Thioamid der Oxanilsäure als analytisches Reagens*. Das Thioamid der Oxanilsäure (I) reagiert mit allen Kationen, die unlösl. Sulfide bilden, unter Ausbildg. farbiger unlösl. Komplexsalze. Wie Rubeanwasserstoff existiert es in zwei tautomeren Formen  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{COH} \cdot \text{SHC} = \text{NH}$  u. ist lösl. in A., Aceton,  $\text{CHCl}_3$  u. Alkalien. Darst. nach REISSERT (Ber. dtsh. chem. Ges. 37. [1904.] 3716). Weil die Ndd. hartnäckig Elektrolyte adsorbieren, wird das mit I gefällte Cu·jodometr., Co· als Sulfat, Ni als Oxyd bestimmt. Die Fällung mit 1 %ig. alk. Lsg. von I geschieht durch tropfenweisen Zusatz zu der schwach essigsäuren Na-Acetat gepufferten Cu...-Lösung. Bei der Ni-Best. wird nach Reagenszusatz mit verd.  $\text{NH}_4\text{OH}$  alkal. gemacht. u. gekocht. Die Fällung von Co erfolgt durch Zusatz des Na-Salzes von I, Kochen u. tropfenweisen Zusatz von 2 n HCl. (J. Indian chem. Soc. 18. 415—18. Aug. 1941. Calcutta, Univ., Coll. of Science, Inorgan. Chem. Labor.)

KÜSSNER. 5072

**Anil Kumar Majumdar**, *Chinolincarbonensäure-(8) als analytisches Reagens*. 1. Mitt. Schon bei  $p_{\text{H}}$  2,78 kann Cu... mit Chinolincarbonensäure-(8) (I) gefällt werden. In essigsaurer Na-Acetat gepuffert Lsg. fällt schon bei einer Verdünnung von 1 : 4000000 ein inneres Komplexsalz der bei 150° konstanten Zus.  $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$  aus. Das Salz ist lösl. in Mineralsäuren, Essigsäure u.  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Ferner gibt I Fällungen mit Ca-, Ag-, Pb-, Cd-, Hg- u. Tl(I)-Salzen. (J. Indian chem. Soc. 18. 419—22. Aug. 1941. Calcutta, Univ., Coll. of Science and Technology, Inorgan. Chem. Labor.)

KÜSSNER. 5072

**Anil Kumar Majumdar**, *Chinolincarbonensäure-(8) als analytisches Reagens*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) *Chinolincarbonensäure-(8)* (I) ist nach früherer Unters. (vgl. vorst. Ref.) zur Best. von Cu zwischen  $p_{\text{H}}$  2,78 u. 7,0 geeignet. Es konnte nun gezeigt werden, daß I mit Cd u. Fe(II) Salze ähnlicher Zus. wie mit Cu bildet. — *Cd-Salz*: Zu dessen saurer Lsg. fügt man Überschuß an Na-Salz von I, neutralisiert mit verd. Lauge bis gerade zur alkal. Rk. (Bromthymolblau), filtriert unter Rühren den Nd. ab, wäscht mit kaltem W. u. trocknet bei 110°.  $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2\text{Cd}$  enthält



24,6% Cd u. 6,1% N. *Fe(II)-Salz*: Man versetzt Fe(II)-ammoniumsulfat, ROCHELLE-Salz enthaltend, mit überschüssigem Na-Salz von I. Die tiefrot gefärbte Lsg. läßt man über Nacht auskühlen u. filtriert vom violettroten krist. Nd. ab, wäscht mit kaltem W. u. trocknet an Luft.  $(C_{10}H_6O_2N)_2Fe \cdot H_2O$  enthält 13,4% Fe u. 6,7% N. — *Trennung Cu von As, Sb, Bi, Co u. Zn*: Zur Lsg. ohne Ni u. Zn gibt man 2—4 g ROCHELLE-Salz, neutralisiert gegen Bromthymolblau u. versetzt mit einigen  $cm^3$  0,1 n  $H_2SO_4$ . Nach Verdünnung versetzt man mit Reagens (1 g I/100  $cm^3$  Lsg. als Na-Salz) unter Rühren, kühlt ab, filtriert durch GOOCH-Tiegel, wäscht mit kaltem W., trocknet bei 150° u. wägt. In Ggw. von Co u. Zn verfährt man ebenso, nur fügt man kein ROCHELLE-Salz zu u. erhitzt vor u. nach Reagenzzugabe, worauf rasch unter Rühren gekühlt u. Nd. filtriert wird. (J. Indian chem. Soc. 22. 309—10. Okt. 1945.)

FREYTAG. 5072

Alfred W. Scott und J. T. Andrews, *Einige Allylnitrophenylthiosemicarbazide und ihre analytischen Eigenschaften. 1-Allyl-4-phenylthiosemicarbazid* (vgl. AVERNARIUS [1891] u. 1-Allyl-4-[o-nitrophenyl]-thiosemicarbazid (vgl. GUHA u. Mitarbeiter [1925]) sowie die m- u. p-Nitroisomeren werden dargestellt. Ihre Empfindlichkeit u. Selektivität zum Nachweis von Schwermetallkationen wie  $Ag^+$ ,  $Hg^+$ ,  $Hg^{2+}$  u.  $Cu^{2+}$  werden untersucht. Dabei konnte kein Einfl. der Nitrogruppe auf die Selektivität, wohl aber auf die Empfindlichkeit gefunden werden. 1-Allyl-4-[p-nitrophenyl]-thiosemicarbazid erwies sich als empfindliches Reagens für  $Hg^{2+}$ .

Versuche: 1-Allyl-phenylthiosemicarbazid, F. 119°, 0,118 g/100 ml W. bei 25° lösl., ergibt in alkoh. Lsg. mit 0,1 n  $AgNO_3$  weißen, mit  $Hg^+$  grauen, mit  $Hg^{2+}$  gelben Nd., mit  $Cu^{2+}$  gelbe Färbung. 4-[o-nitrophenyl]-thiosemicarbazid, F. 166°, 0,029 g/100 ml W. bei 25° lösl., ergibt mit  $Hg^+$  u.  $Hg^{2+}$  orangefarbenen, mit  $Ag^+$  roten u. mit  $Cu^{2+}$  gelben Niederschlag. 4-[m-nitrophenyl]-thiosemicarbazid (I),  $C_{10}H_{12}O_2N_4S$ , F. 120°, durch 5 Min. Erhitzen von 10 g m-Nitrophenylhydrazin mit 7 g Allylisothiocyanat in A., Kühlen, Lösen des Öls in 50%ig. A. u. Kristallisation, gelbe Kristalle; 90% (Ausbeute). 33 mg sind bei 25° in 100 ml W. lösl.; I gibt mit  $Ag^+$  cremefarbenen, mit  $Hg^+$  u.  $Hg^{2+}$  grauschwarzen Nd., mit  $Cu^{2+}$  blaue Färbung. 4-[p-nitrophenyl]-thiosemicarbazid (II),  $C_{10}H_{12}O_2N_4S$ , F. 188° (Zers.), durch 5 Min. Erhitzen von 8 g p-Nitrophenylhydrazin mit 4,6 g Allylisothiocyanat im 95%ig. A., gelbe Nadeln aus 95%ig. A., 76%. 31 mg sind bei 25° in 100 ml W. lösl., lösl. in Aceton, A. u. Basen (unter Rotfärbung). II gibt mit  $Hg^+$  u.  $Hg^{2+}$  orangefarbenen, mit  $Ag^+$  roten u. mit  $Cu^{2+}$  dunkelgrünen Nd. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2873—74. Dez. 1942. Athens, Ga., Univ., Chem. Labor.)

BACH. 5072

Fritz Feigl und Hans A. Suter, *Analytische Verwendbarkeit von Natrium-Rhodizonat*. Die analyt. Verwendung von Na-Rhodizonat in der Tüpfelanalyse wird beschrieben. Auf Grund der verschied. Löslichkeit von Ba- (I), Sr- (II) u. Ca-Carbonat (III) ist es möglich, in dem Gemisch von I, II u. III Ba allein zu bestimmen. Der Nachweis von Pb in Lsg. in Ggw. anderer Substanzen, wie unlösl. Chloride u. Ba, in festen Prodd., wie Mineralien u. Erzen, in Legierungen u. in Pigmenten wird beschrieben. Die Nachweisgrenze von Pb ist 0,1 Mikrogramm, die Grenzkonz.

1 : 500000. 3 Tabellen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 840—42. 15/10. 1942. Rio de Janeiro, Brazil, Ministerio da Agric., Labor. Central da Producao Mineral.)

KIESSIG. 5072

R. J. Shennan, *5-Brom-2-aminobenzoesäure als analytisches Reagens. 5-Brom-2-aminobenzoesäure* (I, 5-Bromanthranilsäure) kann zur Best. von Cu, Co, Ni u. Zn verwendet werden. Die Bromanthranilate haben wie die Anthranilate eine geringe, jedoch definierte Löslichkeit in Acetat- u. Tartratlsgg.; diese Löslichkeit kann jedoch im Falle der Br-Verbb. durch überschüssiges Reagens herabgesetzt werden. Die Br-Anthranilate haben noch den Vorteil günstiger Umrechnungsfaktoren. Das I-Reagens ist bes. gut brauchbar zur Best. von Co in Abwesenheit anderer Schwermetalle, da der Metallkomplex als solcher direkt ausgewogen werden kann. Zur Anwendung gelangt ein Reagens, das durch Neutralisation von 5 g I mit NaOH u. Verdünnung mit W. auf 500  $cm^3$  hergestellt ist. In neutraler Lsg. gibt das Reagens Ndd. mit Schwermetallen, jedoch nicht mit Ca-, Sr-, Ba- oder Mg-Salzen. Cu-Bestimmung: Die  $CuSO_4$ -Lsg. wird auf 100  $cm^3$  verdünnt, einige Tropfen 5 n-Essigsäure zugeben, erhitzt u. pro 0,05 g Cu werden 50  $cm^3$  Reagens zugefügt. Nach 30minütigem Erhitzen saugt man durch einen Glasfildertiegel Nr. 4 den Nd. ab, wäscht mit heißem W. u. trocknet 1 Std. bei 105—110°. Der Nd. entspricht der Formel  $[C_6H_3Br(NH_2) \cdot COO]_2Cu$ . Fehler  $\pm 0,2\%$ . Bei Anwesenheit von 5 g  $NH_4$ -

Acetat oder ROCHELLE-Salz erhält man erst richtige Werte bei Verwendung eines 3fachen Überschusses an Reagens. Na-Acetat stört nicht. Co-Bestimmung: Analog; Co-Komplex:  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}(\text{NH}_2) \cdot \text{COO}]_2\text{Co}$ . Ni-Bestimmung: Analog mit der Ausnahme, daß der Nd.  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}(\text{NH}_2) \cdot \text{COO}]_2\text{Ni}$ , der etwas in heißem W. lösl. ist, mit heißem W., das 10% der Reagenslg. enthält, ausgewaschen wird. Auch bei Ggw. von Na-Acetat muß man hier überschüssiges Reagens anwenden. Zn-Bestimmung: analog der Ni-Best. Zn-Komplex.  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}(\text{NH}_2) \cdot \text{COO}]\text{Zn}$ . (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 61. 164. Okt. 1942.) K. F. MÜLLER. 5072

Jacob Ehrlich, *Beständige Natriumthiosulfat- und Stärkelösungen*. Um den Titer einer 0,1 n Natriumthiosulfatlg. 5 Monate zu erhalten, fügt man 0,05% NaOH u. 0,1% Na-Benzoeat als Schutzmittel hinzu. Für eine stabilisierte Stärkelsg. mittels Na-Benzoeat wird folgende Rezeptur angegeben: 0,6% lösl. Stärke, 0,1% NaOH, 0,3% KJ u. 0,1% Na-Benzoeat. Für eine jodometr. Titration mit einem Flüssigkeitsvol. von 200 cm<sup>3</sup> reicht 1 cm<sup>3</sup> dieser Stärkelösung. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 406. 15/5. 1942.) DOLL. 5072

C. R. Schley, *Erleichterte Volumenablesung bei Wasserbestimmungen nach der Destillationsmethode*. Zur Verhinderung einer Wassertropfenbildung an den Wänden des Ablesegefäßes u. zur Erzielung eines klaren Meniscus wird empfohlen, dem Lösungsm. eine geringe Menge Netzmittel zuzusetzen. Tween 20 (W. Z., ATLAS POWDER Co.) u. Na-Laurylsulfat (ca. 1 Tropfen oder die entsprechende Menge feste Substanz pro 20—25 ml Solvens) erwiesen sich als wirksam. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 720. Nov. 1944. Memphis, Tenn., Lucky Heart Labors. Inc.) PAVEL. 5074

Martti Kantola, *Über eine Methode zur Auflösung der Substanz bei calorimetrischen Messungen*. Bei Löseverss. ist die Temp. im Calorimeter oft so ungleichmäßig, daß das NEWTONsche Abkühlungsgesetz für die Korrektur des Wärmeaustauschs kaum anwendbar ist. Abhilfe kann dadurch geschaffen werden, daß man die Auflösung im Salzbehälter vor sich gehen läßt u. die konz. Lsg. mit der Calorimeterfl. mischt. Vf. verwendet als Salzbehälter ein birnenförmiges, horizontal gelagertes Gefäß mit zwei vom Deckel aus zu öffnenden Ventilen zum Eintritt von W. zum Salz u. zum Mischen. In einem Zwillingscalorimeter wird die Differenz der Lsg.-Wärmen von ein- u. zweimal geschmolzenem KJ zu 44 cal/g best.; die Lsg.-Wärme ist nach dem zweiten Schmelzen, absol. gerechnet, um obigen Betrag kleiner. (Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Sarja A. I. 1945. 3—7. Helsinki, Univ., Physikal. Inst.) W. A. ROTH. 5084

V. N. Ipatieff und G. S. Monroe, *Bestimmung der Löslichkeiten von Gasen bei hohen Temperaturen und hohen Drucken mit der rotierenden Bombe*. (Vgl. C. 1942. II. 693.) Eine rotierende Bombe mit Entnahmeverrichtungen aus der fl. u. gasförmigen Phase zur Best. der Löslichkeiten von Gasen bei hohen Temp. u. Drucken, die Arbeitsweise u. die Ergebnisse der Lsg. von Methan in Bzl. (bis 250° u. 152 at), von Propan in Bzl. (bis 210° u. 48 at) u. SO<sub>2</sub> in Bzl. (bis 270° u. 2,65 at) werden beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 166—71. 15/2. 1942. Riverside, Ill., Universal Oil Products Co.) LUCHSINGER. 5086

V. N. Ipatieff und G. S. Monroe, *Bestimmung kritischer Temperaturen mit der rotierenden Bombe*. Mit der rotierenden Bombe (vgl. vorst. Ref.) ist es möglich, durch Verfolgung der Druck-Temp.-Kurve die sich als Knick in der Kurve äußernden krit. Temp. mit einer Genauigkeit von  $\pm 2^\circ$  zu bestimmen. Untersucht werden folgende reine Verb. [in ( ) krit. Temp. der Verb. allein; in Ggw. von H<sub>2</sub>]: Propan (I; 96—98°; 96—98°), Hexan „Practical“ (wahrscheinlich mit Isomeren verunreinigt) (II; 226—229°; 234—239°), Cyclohexan (276—281°; 277—280°), Bzl. (286—289°; 288—290°) u. folgende bin. Gemische: Bzl. (73 Mol %)-Methan (27 Mol %) (240—244°), Bzl. (70 Mol %)-I (30 Mol %) (214—220°) u. Bzl. - (68 Gew. %) -II (32 Gew. %) (255—260°). Im Falle der reinen Verb. stimmen die Werte mit Literaturwerten befriedigend überein. Bei den bin. Gemischen kann dies mangels Angaben nicht überprüft werden. In Ggw. von H<sub>2</sub> u. bei den bin. Gemischen kann durch Probenentnahme während des Vers. das Vorliegen einer oder zweier Phasen geprüft werden. Die Ggw. von H<sub>2</sub> oder die Variation der Beschickungsmenge beeinflusst die Meßergebnisse kaum. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 171—74. 15/2. 1942.) PRCHAL. 5086

Antonio Agliardi, *Apparatur für Adsorptionsmessung und für Gasreaktionen*. Die für Drucke von 0,001—1200 mm Hg u. Temp. von —180 bis +450° verwendbare App. (Abb.) ist bis auf den aus neutralem Jenaer Glas bestehenden Rk.



Kolben S völlig aus Pyrexglas gebaut. Die Gase gehen durch Trocknungsrohre mit  $\text{CaCl}_2$  u.  $\text{P}_2\text{O}_5$  in 4 Glaskugeln von je 4 Liter. Für die Erzeugung von  $\text{H}_2$  oder  $\text{D}_2$  sind bes. Elektrolysegefäße vorgesehen; diese Gase werden bei  $450^\circ$  über platinisiertem  $\text{SiO}_2$ -Gel von Spuren  $\text{O}_2$  befreit, zur weiteren Reinigung oder Herst. von Parawasserstoff dient ein Kälbchen mit akt. Kohle. Mittels einer Ölpumpe u. einer 3stufigen Hg-Dampfpumpe wird Vakuum erzeugt. Die Gasförderung erfolgt mit einer TÖPLER-Pumpe, die Messung in mit Manometer versehenen Büretten, die Temp.-Messung in S mittels Thermoelement. Die Rk.-Prodd. können in Adsorptionsrohren gebunden u. mit einer Waage von 0,1 mg Empfindlichkeit gewogen werden. (Ric. sci. Ricostruzione 16. 278—81. März/April 1946. Mailand, Politecn., Ist. di chim. ind.) R. K. MÜLLER. 5086

M. R. Vandoni, *Beitrag zur Analyse von Gasen. 1. Mitt. Verfahren zur Verbrennung von Methan und Wasserstoff.* Durch eine geeignete Modifikation der Gasbürette nach HEMPEL wird die Verbrennung einer für die Analysengenauigkeit hinreichend großen Menge Methan oder Wasserstoff ermöglicht, indem die mit  $\text{O}_2$  gemischte Gasprobe in so kleinen Portionen in die mit  $\text{O}_2$  gefüllte Verbrennungspipette überführt wird, daß die Explosionsgrenze nicht erreicht wird. Die vollständige Verbrennung erfolgt an einem elektr., auf helle Rotglut erhitzten Platindraht. (Mém. Serv. chim. État. 30. 18—27. 1943. Paris, Labor. Central des Services chim. de l'État.) PAVEL. 5086

M. R. Vandoni, *Beitrag zur Analyse von Gasen. 2. Mitt. Direkte Bestimmung von Wasserstoff in einer Mischung von Wasserstoff und Methan durch Überleiten über Palladium-Asbest bei  $300^\circ$ — $400^\circ$ .* (1. vgl. vorst. Ref.) Durch Überleiten eines Gemisches von  $\text{H}_2$  u.  $\text{CH}_4$  mit nur wenig mehr als der für die Verbrennung des  $\text{H}_2$  hinreichenden Menge  $\text{O}_2$  über Palladium-Asbest bei  $320$ — $380^\circ$  gelingt es, die Verbrennung des  $\text{H}_2$  quantitativ durchzuführen, ohne daß  $\text{CH}_4$  merklich angegriffen wird. Eine geeignete Versuchsanordnung wird beschrieben. (Mém. Serv. chim. État 30. 272—74. 1943.) PAVEL. 5086

G. A. Webb und G. S. Black, *Bestimmung von Wasserstoff in Gasen. Mit einer Wärmeleitfähigkeits-Apparatur.* Eine Wärmeleitfähigkeits-Meßzelle wird benutzt, um den  $\text{H}_2$ -Geh. von Abgasen aus katalyt. Dehydrierungsanlagen zu bestimmen. Neben  $\text{H}_2$  als Hauptbestandteil sind Methan, Äthylen,  $\text{CO}_2$  u. a. bis zu ca. 30 bis 35 Vol.-% im Abgas enthalten. Diese Beimengungen können, wie Berechnungen zeigten, als eine Komponente angesehen werden, so daß es sich um die Analyse eines Zwei-Komponenten-Syst. handelt. Bei Eichung der App. mit einer der zu analysierenden Probe ähnlichen Gasmischung kann der  $\text{H}_2$ -Geh. mit einer Genauigkeit bis zu  $\pm 1,5\%$  ermittelt werden. Der Vorteil der Meth. gegenüber der konventionellen Gasanalyse liegt in dem geringen Zeitaufwand u. der Möglichkeit, mit geringen Gas Mengen eine laufende Kontrolle des Abgases vorzunehmen. Die Messung erfolgt durch Vgl. des elektr. Widerstandes von vier beheizten in einem Messingblock konstanter Temp. untergebrachten Pt-Widerständen mittels einer WHEATSTONESCHEN Brückenschaltung. Zwei Widerstände werden von einem Standardgas umspült, während die beiden anderen von dem zu analysierenden Gas umströmt werden, dessen gegen das Vergleichsgas unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit den Widerstand der Drähte ändert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 719—20. Nov. 1944. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.) PAVEL. 5086

Paul Linde, *Gleichzeitige Bestimmung von Äther und Kohlendioxyd in der Atmungsluft.* Die Unters. wird in einem HALDANESCHEN App. durchgeführt, der eine von 5,00—10,00 ml feingradierte Bürette u. mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gedichtete Hähne besitzt. Etwa 5 ml der Luftprobe werden eingeführt u. reiner  $\text{O}_2$  zugesetzt. Das Gemisch wird in die Verbrennungskammer verbracht, wo mittels Glühdraht nach 35 bis 40 Adsorptionen der Ae. restlos verbrannt wird. Nach Feststellung der Volumenänderung erfolgt in üblicher Weise die  $\text{CO}_2$ -Bestimmung. Wenn die Luftprobe mehr als 12% Ae. enthält, so sollen, um Explosionen zu vermeiden, weniger als 5 ml verwendet werden. (Acta physiol. scand. 9. 341—45. 30/5. 1945. Stockholm, Karolin.-Inst., pharmakol. Abt.) KRUSEN. 5088

### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

—, *Im Institut für technologische Untersuchungen von São Paulo angewandte Methoden für chemische Analysen.* Zusammenstellung von bewährten Analysemethoden für Mn-, Ti-, Zr-, Be- u. Pb-Erze u. Bauxit, Stahl, Schmiede- u. Guß-

eisen, Fe-Legierungen, Al u. seine Legierungen, Pb-Sn-Sb- u. Cu-Sn-Pb-Zn-Legierungen, Gasgemische, Best. des Angriffs von W. u. Böden auf Beton u. Aufklärung der Zus. von Beton. (Inst. Pesquisas tecnol. São Paulo, Bol. 1940. Nr. 25. 11—84. Sept.) R. K. MÜLLER. 5106

**Howard Nechamkin und Alvin Sanders**, *Systematische Identifikation der gewöhnlich verwendeten metallischen Überzüge*. Es wird ein systemat. qualitativer Arbeitsgang beschrieben, der es gestattet, metall. Überzüge auf die Anwesenheit best. Elemente zu prüfen. Die Prüfung auf Cr, Ni, Sn, Au, Ag, Rh, Zn, Cd, Cu, Al u. Pb wird beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 913—14. 14/11. 1942. New York, N. Y., R. H. Macy & Co. Inc., Bureau of Standards, Chem. Div.) WEIGEL. 5106

**Sister M. Joan Preising, Otto F. Slonek und J. H. Reedy**, *Analytische Reaktionen mittels Erhitzung mit Mangan(II)-nitrat*. Zahlreiche Anionen werden durch Erhitzung ihrer Alkalisalze mit  $Mn(NO_3)_2$  bis zur beginnenden Rotglut oxydiert. Die Haupttrk. findet bei 250—300° statt. Das wirksame Agens ist feinverteiltes  $MnO_2$ . Andere Anionen, wie  $ClO_4^-$  u.  $ClO_3^-$  werden katalyt. zu  $Cl^-$  reduziert. Auf Grund dieser Rkk. werden 2 analyt. Verf. entwickelt: 1. Nachw. u. Best. von  $ClO_4^-$  in Ggw. von  $ClO_3^-$  u.  $Cl^-$ : Aus  $HNO_3$ -saurer Lsg. wird die Chloridgruppe der Anionen gefällt u. abfiltriert. Das  $ClO_3^-$  red. man durch  $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen auf dem Wasserbad mit verd.  $H_2SO_4$  u. Zn u. entfernt es ebenfalls mit  $AgNO_3$ . Nach Entfernung des  $Zn^{2+}$  mit  $Na_2CO_3$  versetzt man das Filtrat mit einigen Tropfen 50%ig.  $Mn(NO_3)_2$ -Lsg., dampft ein u. erhitzt bis zur beginnenden Rotglut. Der schwarze Rückstand wird mit  $NH_3$  ausgezogen u. in dem Auszug nach Ansäuern das dem  $ClO_4^-$  äquivalente  $Cl^-$  mit  $AgNO_3$  gefällt. — 2. Best. von  $Cl^-$  in Ggw. großer Mengen  $SCN^-$ : Einige gebräuchliche Verf. wurden überprüft u. als zu unempfindlich befunden. Nach der neuen Meth. wird  $SCN^-$  zu  $SO_2^- + OCN^- (+ CN^-)$  oxydiert. Dazu macht man die Lsg. schwach alkal. mit  $Na_2CO_3$ , versetzt mit  $Mn(NO_3)_2$  u. verfährt wie oben. Der Rückstand muß schwarz aussehen, sonst ist die Oxydation zu wiederholen. Man zieht mit verd.  $HNO_3$  aus, kocht zur Entfernung von  $CN^-$  u. best.  $Cl^-$  wie üblich. Bei Anwesenheit von  $ClO_4^-$  u.  $ClO_3^-$ , die ebenfalls als  $Cl^-$  erfaßt werden, fällt man zunächst die Ag-Salze u. verarbeitet den Niederschlag. Bei sinnvoller Kombination mit der 1. Meth. läßt sich das Verf. auf die gleichzeitige Best. von  $ClO_4^-$  u.  $ClO_3^-$  ausdehnen. Störungen treten auf durch  $Br^-$ , das nur unvollständig zu  $Br_2$  oxydiert wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 875—77. 15/11. 1942. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) UMLAND. 5106

**Chien-Pen Lo und Lucy Ju-Yung Chu**, *Qualitative Untersuchung der Molybdäthosphorsäurefärbreaktion*. Es wird das Verh. von Molybdäthosphorsäure gegen einige Zuckerarten, Kationen sowie gegen eine Reihe von anderen Red.-Mitteln beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 637. 20/10. 1944. Kunming, China, Acad. Sinica, Nat. Res. Inst. of Chem.) ACKERMANN. 5106

**G. Frederick Smith und L. T. Kurtz**, *Vereinfachte Technik der Anwendung von Flüssigamalgamreduktoren*. In einem Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen wird Amalgam (gesätt. an Bi, Pb, Cd oder Zn; je nach Red.-Potential) mit der Lsg. des zu red. V-, Fe-, Mo-, U-, W-, Ti- oder Cr-Salzes 2 Min. lang geschüttelt,  $CCl_4$  zugegeben u. die wss. Schicht unter oberflächlichem Rühren mit einer oxydimetr. Maßlg. titriert. — Wiederholte Benutzung des Amalgams u.  $CCl_4$  nach Scheidung. — Oxydation durch Luft- $O_2$  kann durch Zusatz von  $NaHCO_3$  oder Einleiten von  $CO_2$  durch seitlich angeschmolzenes Rohr verhindert werden. — Best. von  $Ti^{4+}$  u.  $Fe^{3+}$  nebeneinander durch Red. mit gesätt. Zn-Amalgam unter  $CO_2$ , Titrieren mit  $Ce^{4+}$  auf Methylenblauumschlag u. weiter mit Ferroin als Indicator. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 854—55. 15/11. 1942. Urbana, Ill., Univ.)

BLUMRICH. 5106

**Wesley S. Platner**, *Eine stabile Stärkelösung zur Bestimmung von gelöstem Sauerstoff*. Zur Herst. einer Stärkelslg. als Indicator für jodometr. Titrationen, bes. der Best. von gelöstem  $O_2$  nach WINKLER, gibt Vf. folgendes Rezept an: Eine 20%ig. Lsg. von NaOH oder KOH wird unter Rühren zu einer Suspension von ca. 2 g gepulverter Stärke in 300—400 ml W. gegeben, bis eine sirupartige, nahezu klare Lsg. erhalten wird. Dazu werden ca. 30 ml 20%ig. KOH-Lsg. benötigt. Nach 1std. Stehen wird mit konz. HCl gegen Lackmus neutralisiert oder schwach angesäuert. Falls eine geringe Acidität nicht stört, wird 1 ml Eisessig als Konservierungsmittel zugegeben. Eine derartig hergestellte Lsg. hat sich nach Angabe des Vf. über ein Jahr ohne Veränderung, Pilzwachstum oder Entw. einer rötlichen Färbung bei jodometr. Titrationen gehalten. Sie soll überdies eine tiefere Färbung



mit Jod hervorrufen u. eine schärfere Endpunktsbest. ermöglichen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 369. 21/6. 1944. Columbia, Mo., Univ. of Missouri, U. S. Fish and Wildlife Service, Water Quality Labor.) PAVEL. G 239

**R. Brinkmann und A. van Schreven**, *Eine einfache colorimetrische Mikromethode zur Bestimmung des O<sub>2</sub>-Gehalts wäßriger Lösungen.* (Vgl. C. 1941. II. 1299.) *Diaminophenol* (I) wird in alkal. Lsg. durch gelösten O<sub>2</sub> unter Bldg. einer Substanz von reinblauer Färbung ausreichender Stabilität oxydiert, wobei die Farbtintensität der in der Lsg. enthaltenen O<sub>2</sub>-Menge proportional ist. Die colorimetr. Best. erfolgt photoelektr. in einer zylindr., mit Glasstopfen versehenen Röhre (0,2 cm<sup>3</sup> Inhalt), die mit einem kleinen Hg-Tropfen, 0,01 cm<sup>3</sup> I-Lsg. (200 mg I-Dihydrochlorid in 1 cm<sup>3</sup> 0,1 n HCl lösen, eine evtl. vorhandene schwache Rotfärbung mit wenig Na-Hydrosulfit entfernen, 25 cm<sup>3</sup> reines Glycerin zusetzen), 0,01 cm<sup>3</sup> NaCN-Lsg. (250 mg in 2 cm<sup>3</sup> W. u. 25 cm<sup>3</sup> Glycerin) u. der zu prüfenden Lsg. (mittels 1 cm<sup>3</sup>-Injektionsspritze, die so viel 10%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. enthält, daß nach Einsaugen der Testlsg. die Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Endkonz. ca. 1% beträgt) gefüllt wird. Die Blaufärbung ist nach kurzer Zeit für mindestens Min. konstant. Für O<sub>2</sub>-reifes W. sind 0,02 cm<sup>3</sup> I-Lsg. erforderlich, bei sehr hoher O<sub>2</sub>-Tension empfiehlt sich Verdünnen mit evakuiertem W.; Seewasser (2 cm<sup>3</sup>) wird unter Paraffinöl (0,5 cm<sup>3</sup>) nach Zusatz von 0,2 cm<sup>3</sup> 10%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. zur Entfernung des gebildeten Nd. vorher zentrifugiert. (J. exp. Biology 19. 1—4. Mai 1942. Groningen, Holland, Biochem. Labor.)

K. MAIER. G 239

**E. C. Cantino**, *Beseitigung von Nitratverunreinigungen aus 30%igem Hydrogenperoxyd.* Beschreibung mit Skizze einer Glasapp. zur Reinigung des zur Unters. von pflanzlichen Stoffen gebrauchten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von Nitraten durch Adsorption an bes. Aktivkohle, 35 g Aktivkohle reinigen 500 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf unter 10 Teile Nitrat je Million. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 181—82. März 1944. Berkeley, Calif., Univ., Div. of Plant Nutr.)

ECKHARD. G 241

**R. Jacquemain und P. Galliot**, *Über eine gasometrische Bestimmung von Hydroxylamin.* Die Best. von Hydroxylamin (I) oder dessen Salzen in Ggw. von Pyridin kann in einfacher Weise azotometr. durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> erfolgen, wie es am Beispiel des Oxalats (II) gezeigt wird. Nach:  $2\text{KMnO}_4 + 4(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{COOH})_2 = 2\text{KHC}_2\text{O}_4 + 2\text{MnC}_2\text{O}_4 + 3\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + 15\text{H}_2\text{O}$  entspricht 1 Mol II bei Normalbedingungen 22,4 Litern N<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>O. Da das überschüssig anzuwendende KMnO<sub>4</sub> zusätzlich CO<sub>2</sub> aus dem II freimacht, muß dieses durch 80%ig. KOH-Lsg. gebunden werden. Man arbeitet mit Einwaagen, die 8—9 cm<sup>3</sup> Gas frei werden lassen, wobei dann ein maximaler Fehler von 0,5% auftritt. Bei der Best. von I-Chlorid ist der Zusatz von KOH unnötig. Die Meth. kann noch dadurch vereinfacht werden, daß man das aus 5 cm<sup>3</sup> der I-Chloridprobe erhaltene Gasvol. (b) nicht auf Normalbedingungen zurückführt, sondern es mit dem unter gleichen Bedingungen aus 5 cm<sup>3</sup> einer I-II-Lsg. von 12<sup>0</sup>/<sub>100</sub> erhaltenem Vol. (a) vergleicht. Der Titer der I-Chloridlsg. ist dann b/a · 13,37. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 996—98. Okt./Dez. 1945. Besançon, École de Chimie.)

FREE. G 243

**W. V. B. Sundara Rao**, *Standardisierung der Methode zur Bestimmung von Nitrit mit dem Reagens von Griess-Ilosvay.* Ein aliquoter Teil der auf eine geeignete Konz. gebrachten Testlsg. wird mit dest. W. auf genau 10 cm<sup>3</sup> gebracht u. mit 1 cm<sup>3</sup> Reagenslsg. (Sulfanilsäure +  $\alpha$ -Naphthylamin, Briggs, C. 1923. IV. 1000) versetzt. Das Gemisch wird 5 Min. im sd. Wasserbad erwärmt, anschließend unter fließendem W. 5 Min. abgekühlt u. die Intensität der entstandenen Farbe mit der einer Standardnitritlsg. verglichen. Durch das Erwärmen des Rk.-Gemisches, im Gegensatz zu früheren Vorschriften, wird die Entw. des Farbmaximums stark beschleunigt u. die Genauigkeit der Meth. nicht beeinflusst. (J. Indian chem. Soc. 21. 51—52. Febr. 1944. New Delhi, Imperial Agric. Res.)

FRETZDORFF. G 243

**R. K. Bahl, Surjit Singh und Narindra K. Bali**, *Bestimmung von Jod in Perjodaten.* 0,1—0,2 g einer genau gewogenen Menge des Salzes wird in einem Hartglasgefäß stark erhitzt, wodurch das Jod in Freiheit gesetzt wird. Diese Rk. verläuft quantitativ. Das übergegangene Jod kann in KJ-Lsg. aufgefangen u. dann mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. titriert werden. Die Ergebnisse stimmen mit denen nach der Meth. von PARTINGTON u. BAHL (C. 1934. II. 2056.) bzw. BAHL u. SINGH (C. 1940. II. 2728.) erhaltenen Werten überein. Untersucht wurden *Cermesoperjodattetrahydrat* CeJ<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O, *Yttriumdiorthoperjodat mit 11 Wasser* Y<sub>4</sub>J<sub>2</sub>O<sub>13</sub> · 11H<sub>2</sub>O, *Yttriummesoperjodattetrahydrat* YJ<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 4H<sub>2</sub>O, *quaternäres Kupferparaperjodatmonohydrat* Cu<sub>4</sub>J<sub>2</sub>O<sub>11</sub> · H<sub>2</sub>O, *Kupferparaperjodatheptahydrat* Cu<sub>5</sub>(JO<sub>6</sub>)<sub>2</sub> · 7H<sub>2</sub>O u. *Kupferparaper-*

iodatpentahydrat  $\text{Cu}_2(\text{JO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . (J. Indian chem. Soc. 18. 587—88. Nov. 1941. Lahore, Government Coll., Dep. of Chem.) R. MATTNER. G 249

**Béla Lányi**, *Eine Abänderung der Schwefelbestimmungsapparate nach Grote-Krekeler*. Beim Gebrauch des S-Best.-Gerätes nach GROTE-KREKELER ergeben sich (bes. bei reaktionskinet. Unterss.) Schwierigkeiten, wenn  $\text{SO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{O}$  gleichzeitig frei werden. Es wird ein Zusatzteil beschrieben, welcher durch einen Asbestmantel warm gehalten wird u. aus dem die Rkk.-Prodd. leicht entfernt werden können. Als Beispiel werden die Daten einer Alunitanalyse mitgeteilt. (Magyar Chem. Polyóira [Ung. Z. Chem.] 50. 109—12. Juli/Aug. 1944, ausgeg. Dez. 1944.) STAHL. G 253

**H. Lohfert und P. M. Müller**, *Bestimmung von  $\text{SO}_2$  in Gasen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Turmsystemen. Bemerkungen zu der Arbeit von Dipl.-Ing. P. M. Müller.* (Vgl. C. 1942. I. 1405.) Die Brauchbarkeit einer Analysenmeth. für den im Titel genannten Zweck ist fast allein von der im Ansaugrohr erfolgenden  $\text{SO}_2$ -Oxydation abhängig, eine wirklich einwandfreie Meth. müßte vor allem diese  $\text{SO}_2$ -Oxydation umgehen. Die Diskussion der beiden Vff. erörtert die sonstigen Vor- u. Nachteile der bekannten Methoden (Aldehyd-, Filter- u.  $\text{SnCl}_2$ -Methode). Zu einer klaren Entscheidung ist offenbar weiteres experimentelles Material erforderlich. 2 Literaturzitate. (Chemie 56. 218. 7/8. 1943. Brunsbüttelkoog u. Chem. Fabr. Curtius A.-G.)

ECKHARD. G 253

**Z. Szabó, I. Soos und Z. Deák**, *Zur Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Silberoxyd*. Vff. untersuchten die von MANCHOT [1927 u. 1931] u. BAYER (Gasanalyse, Stuttgart 1941. 129.) zur quantitativen Best. von CO verwendete Rk.:  $\text{CO} + \text{Ag}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{Ag}$  (I) u. finden bei Verwendung eines  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Überschusses, daß dabei ein dem Peroxyd ähnliches Prod. entsteht, für das die Formel  $\text{AgO}$  angenommen wird. Die Bldg. dieses Prod. wird in einer Nebenrk. über Silberformiat angenommen. Bei Verwendung von weniger  $\text{Ag}_2\text{O}$ , als zur Oxydation des CO nach I ausreicht, wurde  $\text{HCOOH}$  in der Reaktionslg. gefunden, der eine reduzierende Wrkg. auf das Nitrat (aus  $\text{AgNO}_3$ ) zugeschrieben wird. Diese aufgezeigten Nebenrkk. geben eine Erklärung für die schwankenden Werte bei der CO-Best. nach MANCHOT u. BAYER. (Z. anorg. Chem. 252. 201—04. Juli 1944. Kolossvár, Ungarn, Univ., Inst. f. anorg. u. analyt. Chemie.)

BRAASCH. G 260

**Th. Hügi**, *Die Bestimmung der Kieselsäure in der Silicatanalyse*. Es wird festgestellt, daß die Fällung der  $\text{SiO}_2$  in stark HCl-halt. Lsg. unter Zufügen von Gelatine bei Vorhandensein von 60—70%  $\text{SiO}_2$  in der zu bestimmenden Substanz gegenüber der Normalmeth. zu niedrige Werte gibt. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 25. 534—37. 1945. Bern, Min.-Petrogr. Inst., Mineralchem. Labor.)

K. SEIDEL. G 261

**Earle R. Caley und Lockhart B. Rogers**, *Neue Reagentien für Natrium*. Vff. stellten umfangreiche Unterss. über ein Reagens an, daß zur Best. von Na in Ggw. von Li geeignet ist. Ein wss.  $\text{Cu-UO}_2$ -Acetat-Reagens zeigte sich nur für den qualitativen Nachw. in Ggw. von Li geeignet. Dagegen war das alkoh. Reagens bei Anwendung größerer Mengen desselben zur Best. geeignet. 40 g Uranylacetat-Dihydrat u. 25 g Kupfer-II-Acetat-Monohydrat werden bei 50—60° in 450 ml W. u. 100 ml Eisessig gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden unter Rührer 500 ml 95%ig. A. zugegeben. Nach 1—2 Tagen wird filtriert. Die Lsg. ist haltbar, wenn sie keinem starken Licht ausgesetzt wird. Bei Anwendung von 20 ml Reagens zur Fällung kann bis 0,1 mg Na in Ggw. von 50 mg Li erfaßt werden. Ammonium gibt keinen Nd., K nur, wenn es in größeren Mengen als Sulfat vorhanden ist. Die Analyse des Na-Nd. ergab ein Tripelsalz, das  $4/2 \text{H}_2\text{O}$  u.  $11/2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  im Mol. enthält. Die analoge Konst. hat ein von KAHANE als Oktahydrat bezeichneter Na-Nd. aus einer alkoh.  $\text{Mg-UO}_2$ -Acetat-Lösung. Nach dem  $\text{Mg-UO}_2$ -Acetat-Modell von CALEY u. FOLK wurden die entspr. Chloracetate, Formiate, Propionate u. Butyrate hergestellt u. auf ihre Empfindlichkeit gegen Li, Na u. K untersucht. Entgegen den Erwartungen waren sie für Nachw. oder Best. von Na ungeeignet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 32—36. Jan. 1943. Princeton, N. J., Univ.) SAJAK. G 274

**L. N. Markwood, H. D. Mann und R. H. Carter**, *Quantitative Bestimmung von Basen mittels Kalomel. Anwendung zur Bestimmung von Calciumoxyd in technischem Calciumarsenat*. Die Rk. zwischen Basen (mit Ausnahme von  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) u. einem Überschuß von Kalomel in Ggw. von W. verläuft quantitativ unter Bldg. von lösl. Chlorid u. Abscheidung von metall. Hg wahrscheinlich nach  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{Hg}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Hg}_2\text{O} = \text{HgO} + \text{Hg}$ . Das anfangs als gelber Nd. ausfallende  $\text{HgO}$  löst sich in der Chloridlsg. wieder rasch auf. Nach Entfernung des



gelösten Hg durch Zugabe von Zinkstaub wird das lösl. Chlorid mittels argentometr. Titration bestimmt. Die mit dieser Meth. bei der Best. von CaO in Calciumarsenat erzielten Ergebnisse stimmen gut mit den nach der acidimetr. Meth. von C. M. SMITH, S. B. HENDRICKS (C. 1924. II. 2600.) erhaltenen Werten überein. Die Vorteile der Kalomelmeth. bestehen darin, daß der Endpunkt selbst in Ggw. von  $Mg(OH)_2$  deutlich zu erkennen u. die Meth. auch bei Ggw. von Farbstoffen brauchbar ist. Bei Verwendung der Base in Überschuß kann  $Hg_2Cl_2$  bestimmt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 570—71. Sept. 1945. Washington, D. C., US Dep. of Agric., Bureau of Entomol. and Plant Quarantine.) GEDSCHOLD. G 283

Thomas Whitehead jr. und Albert J. Boyle, *Eine spektrographische Methode für kleine Calciummengen in Magnesiummetall*. Vff. beschreiben eine spektrograph. Meth. zur direkten Dest. von 0,0005—0,1% Ca in Mg-Metall. Da Ca-Freiheit von Mg-Salzen zum Zwecke der Eichung kaum erzielbar ist, bestimmen Vff. den Ca-Geh. verschied. zur Eichung benutzter Mg-Proben mit einer Extrapolationsmeth., indem sie in verschied. Abstufungen bekannte Mengen  $CaSO_4$ -Lsg. zu den  $HNO_3$ -Lsgg. der Mg-Eichproben geben, mit einem 8 Amp.-Gleichstrombogen zwischen Graphitelektroden spektrographieren, die in einem Diagramm Intensitätsverhältnis Ca- zu Mg-Linie gegen % Ca erhaltene Kurve extrapolieren u. so den ursprünglichen Ca-Geh. der Mg-Proben ermitteln. Bei Ca-Mengen von 0,0005—0,002% wird die Ca-Linie 4226 (Å) mit der Mg-Linie 2936, bei höherem Ca-Geh. nach Spektrographie mit einem Hochspannungsfunken Ca 3969 mit Mg 2779 verglichen. — Zur Durchführung von Serienbestimmungen wird mit den Mg-Proben, deren Ca-Geh. so ermittelt wurde, durch direkte Spektrographie mit einem Hochspannungsfunken zwischen der passend abgedrehten Metallprobe u. einer Graphitelektrode u. Vgl. von Ca 3933 mit Mg 2781 eine Eichkurve aufgestellt u. analog die Untersuchungsprobe analysiert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 455—56. Juli 1944. Las Vegas, Nev., Basic Magnesium Inc., Techn. Serv. Labor.)

PRCHAL. G 283

E. Canals und A. Charra, *Nephelometrische Bestimmungen*. (Vgl. C. 1946. II. 1599.) Vff. beschreiben Trübungsmessungen an krist. u. amorphem  $BaSO_4$ . Die erstenannten sind erfolglos verlaufen, weil die Teilchengrößen sehr verschied. ausfallen u. sich laufend verändern. Die zweite Meth. ist durchführbar. Es wird mit kugligen Teilchen (ca. 1  $\mu$ ) in glycerin- oder gelatinehaltigem Medium gearbeitet. Bei Einhaltung gewisser Konz.-Grenzen wurden reproduzierbare Werte erhalten. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 89—91. Jan./März 1945.)

R. PANKOW. G 285

M. M. Tillu und M. S. Telang, *Eine Bemerkung zur alkalimetrischen Methode der Cadmiumbestimmung*. Entsprechend dem Verf. zur Unters. von bas. Hg-Verbb. wird Cd-Hydroxyd aus einer salzsauren Lsg. von CdO gefällt, der Alkaliüberschuß ausgewaschen (Glassintertiegel), dann in einer Stöpselflasche mit konz. KJ-Lsg. geschüttelt u. das freigesetzte Alkali mit eingestellter Säure u. Methylorange titriert. Die Rk. verläuft stufenweise:  $Cd(OH)_2 + 2KJ = CdJ_2 + 2KOH$ ,  $CdJ_2 + 2KJ = K_2CdJ_4$ . Um das suspendierte  $Cd(OH)_2$  quantitativ zu erfassen, ist es zweckmäßig, nach u. nach zu titrieren. Angabe vom Resultat einer Analyse. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 5. 134. 1942. Bombay, Ramnarain Ruia Coll., Dep. of Chem.)

WINGCHEN. G 289

M. Jean, *Verfahren zur volumetrischen Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber*. (Vgl. C. 1946. II. 1257.) Man führt das Hg-Ion in  $K_2HgJ_4$  über, fällt dieses mit Äthylendiamin in Ggw. von Cu-Ionen als  $HgJ_4Cu en_2$  u. bestimmt den J-Ion-Überschuß. Nach seiner Oxydation zu Jodat macht dieses in saurer Lsg. in Ggw. von Jodid 6 Atome J je Mol. ursprünglich angewandtes Jodid frei. Demgemäß entspricht 1 Atom Hg, das 4 Atomen J im Komplex äquivalent ist, 24 Atomen J bei der Jodometr. Endtitration. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 676—78. Juli/Sept. 1945.)

WESLY. G 290

K. Poma, *Polarometrie von Quecksilberlösungen*. Polarometr. Titrationen von Hg- (I) u. Hg(II)-Ionen ergeben, daß Hg(II)-Ionen in Lsgg. von  $J^-$  u.  $CN^-$  aus der Stärke des Potentialsprunges mit Hilfe einer Eichkurve best. werden können. Hg(II)-Lsgg. lassen sich polarometr. durch Titration mit  $SCN^-$ -Lsg. mit einer Genauigkeit von 1% bestimmen. Auch die umgekehrte Titration ist ausführbar. Die polarometr. Titration von Hg(II)-Lsgg. mit  $CN^-$ -Lsg. ist unsicher. Die umgekehrte Titration ist nur in Lsgg. mit 0,01 n Konz. hinreichend genau. (Bull. Soc. chim. belges 54. 277—85. Sept./Dez. 1945. Gent, Univ., Labor. voor analyt. Chemie.)

WESLY. G 290

**Therald Moeller**, *Die Chemie des Indium. Eine colorimetrische Methode für die Bestimmung kleiner Mengen von Indium.* In bildet mit 8-Oxychinolin (I) einen Komplex der Form  $\text{In}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ , der in Chlf. lösl. ist u. eine gelbe Lsg. mit dem Absorptionsmaximum 395—400  $\mu$  ergibt. Die vollständige Extraktion des In-Ion gelingt im  $\text{pH}$ -Bereich 3,2—4,5 (Na-Acetat/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) durch Schütteln mit einer I-Chlf.-Lsg.: 25 ml wss. In-Lsg. werden 4 mal mit jeweils 5 ml einer 0,01 mol. I-Chlf.-Lsg. geschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden auf 50 ml verd. u. colorimetriert. — Von den gewöhnlich vorkommenden Ionen werden nur  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  u.  $\text{Cu}^{2+}$  im  $\text{pH}$ -Bereich 3,5 extrahiert u. stören infolgedessen die colorimetr. Best. des In-Chlf.-Extraktes. Ebenfalls stören Ga u. Tl. In kann genau bestimmt werden in Ggw. beträchtlicher Mengen Zn-, Cd- u. Pb-Ionen, jedoch ist es nicht möglich, eine genaue Best. von In in Ggw. von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zu erhalten, indem man etwa bei niedrigem  $\text{pH}$ -Wert  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion vorher extrahiert. — Das colorimetr. Verf. ergibt genaue Resultate für einen Konz.-Bereich von 0,3—20 mg In/Liter Chlf. oder 0,015—1,000 mg In/25 ml wss. Lösung. Bei 400  $\mu$  gilt das BEER'sche Gesetz bis zu 18 mg In/Liter Chlf., oberhalb dieses Wertes treten beträchtliche Abweichungen auf. Analysen von Proben mit größerem In-Geh. werden ermöglicht durch Verdünnen des Chlf.-Extraktes. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 270—72. 15/4. 1943. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)  
SCHÖTTLER. G 296

**G. H. Bendix, W. C. Stammer und A. H. Carle**, *Gewichtsbestimmung des Zinnüberzuges auf Weißblech.* Zur serienmäßigen Best. des Gewichts von Sn-Überzügen wird ein Verf. angegeben. Die Blechprobe wird in geeigneter Anordnung als Anode gegen zwei Kohlekathoden geschaltet, u. das Sn wird innerhalb weniger Min. anod. aufgelöst. Als Elektrolyt u. Lösung dient verd. HCl, der eine gemessene Menge 0,1 n Jodid-Jodat-Lsg. zugesetzt ist, wodurch das zweiwertige in Lsg. gegangene Sn zu  $\text{Sn}^{4+}$  oxydiert wird. Durch sofortige Rücktitration des überschüssigen Jods mit 0,1 n Thiosulfat wird der dem Sn äquivalente Jodverbrauch bestimmt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 501—04. 15/8. 1943. Chicago, Ill., Continental Can Co., Inc.)  
PAVEL. G 327

**Dushyant Narsingasa Solanki und T. V. Subbarao**, *Eine Notiz über die elektrolytische Bestimmung von Blei als Peroxyd.* Zweck dieser Unters. ist Überprüfung u. Richtige Stellung der Behauptung von SMITH („Elektroanalysis“, 6. Aufl. 1918, 111.), das anod. abgeschiedene  $\text{PbO}_2$  müßte mit dem empir. Faktor 0,8643 u. nicht mit dem chem. auf Pb umgerechnet werden. Zu den Verss. wurden 25 ml einer  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit 20 ml konz.  $\text{HNO}_3$  versetzt u. mit dest. W. auf 100 ml aufgefüllt. Eine zylindr. geformte Pt-Gaze diente als Anode u. eine rotierende Pt-Spirale (500 bis 600 U/Min.) als Kathode. Die Anode ist sorgfältig mit W., A. u. schließlich Ae. zu waschen u. 30 Min. bei 190—200° zu trocknen. Die so u. unter Benutzung des chem. Faktors erhaltenen Pb-Werte stimmen mit den vorgegebenen Werten überein. Der empir. Faktor ist daher ungerechtfertigt. Die Meth. ist allg. anwendbar. (J. Indian chem. Soc. 18. 45—46. Jan. 1941.)  
FREYTAG. G 328

**Philip W. West und Joseph V. Tokos**, *Wismutnachweis mit Brucin-Citrat.* Die Tüpfelmeth. mit Brucin-Citrat ergibt in Ggw. von Bi einen ziegelroten Niederschlag. Sie ist bei einer Konz. von 0,001 % bis zu 0,3 mg Bi anwendbar. Störelemente: Cd, Hg, Cu, Ag, Pb.; (stören die volle Ausbildg. des roten Nd. u. verringern die Empfindlichkeit des Tests.) Die Brucin-Citrat-Lsg. ist nahezu 1 Jahr stabil. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 761—62. Dez. 1944. Baton Rouge, La., Univ., Coates Chem. Lab.)  
L. MEYER. G 334

**Anil Kumar Majumdar**, *Bestimmung von Wismut.* 2. Mitt. *Turbidimetrische Bestimmung mit Bromat-Bromid-Gemisch.* (1. vgl. J. Indian chem. Soc. 21. [1944.] 119.) Kleine Mengen Bi ( $10^{-4}$ — $10^{-6}$  g/20 ml) enthaltende schwach salpetersaure Lsgg. versetzt man mit 10 ml Bromid/Bromat-Gemisch (2,5 g KBr + 2,5 g  $\text{KBrO}_3$  in 100 ml), läßt 45 Min.—3 Std. stehen, je nach dem Bi-Geh., u. mißt die Trübung. Der Vgl. mit einer Eichkurve liefert den Bi-Gehalt. (J. Indian chem. Soc. 21. 157 bis 158. Mai 1944. Calcutta, Univ., Coll. of Science, Inorgan. Chem. Labor.)  
FRETZDORFF. G 334

**Anil Kumar Majumdar**, *Bestimmung von Wismut.* 3. Mitt. *Volumetrische Analyse mit Phenylarsonsäure.* (2. vgl. vorst. Ref.) Bi wird nach einer schon früher vom Vf. (J. Indian chem. Soc. 21. [1944.] 119.) beschriebenen Meth. als Salz der Phenylarsonsäure gefällt, der erhaltene Nd. mit heißem W. gewaschen u. in möglichst wenig konz. HCl verd. 1 : 1 gelöst. In dieser Lsg. bestimmt man das Bi durch die jodometr. Best. des As nach KOLTHOFF, indem man zunächst das As (V) mit HJ



zu As (III) red. u. anschließend As (III) mit J-Lsg. wieder oxydiert. Beleganalysen guter Genauigkeit. (J. Indian chem. Soc. 21. 187. Juni 1944.)

FRETZDORFF. G 334

**Anil Kumar Majumdar**, *Bestimmung von Wismut*. 4. Mitt. *Mikroanalyse mit Phenylarsonsäure*. (3. vgl. vorst. Ref.) Vf. beschreibt die gravimetr. Mikrobest. von Bi mit Phenylarsonsäure u. seine Trennung von Cu, Cd, Co, Ni, Ag, Hg, Pb, Alkalien, alkal. Erden, Te u.  $SO_4^{''}$ . Im Laufe dieser Unterss. hat sich gezeigt, daß der Bi-Nd. in Ggw. von Ammoniumacetat besser krist. ausfällt, als wenn Na-Acetat als Puffersubstanz gewählt wird. Beleganalysen guter Genauigkeit. (J. Indian chem. Soc. 21. 188—90. Juni 1944.)

FRETZDORFF. G 334

**Anil Kumar Majumdar**, *Bestimmung von Wismut*. 6. Mitt. *Colorimetrische Analyse mit Phenylthiobiazolonthiol*. (5. vgl. J. Indian chem. Soc. 21. [1944.] 240.) *Phenylthiobiazolonthiol* (I) enthält die reaktionsfähige Gruppe  $RN \cdot CS \cdot CS \cdot (SH) \cdot N$  u. bildet mit den Metallen der Sulfidgruppe farbige Niederschläge. Die rote Bi-Verb. des I eignet sich sowohl für die gravimetr. wie für die colorimetr. Best. des Bi. Führt man die colorimetr. Best. in salpetersaurer Lsg. durch, lassen sich noch 1 Tl. Bi in 6000000 Tln. nachweisen u. 3  $\gamma$  in 20 ml Lsg. genau bestimmen. (J. Indian chem. Soc. 21. 347—51. Nov. 1944.)

FRETZDORFF. G 334

**Anil Kumar Majumdar**, *Bestimmung von Wismut*. 7. Mitt. *Gravimetrische Analyse mit Phenylarsonsäure*. (6. vgl. vorst. Ref.) Es werden die günstigsten Bedingungen für die gravimetr. Best. des Bi mit Phenylarsonsäure untersucht. Für den Bi-Nd. wird folgende Zus. angenommen:  $C_6H_5AsO_3 \cdot BiOH$ . Deutlichen Nd. erhält man noch bei 1 Teil Bi auf 2050000 Teilen W., bei größerer Verdünnung erhält man nur eine Opalescenz. Führt man die Best. in der vom Vf. angegebenen Weise durch (vgl. 1. Mitt., J. Indian chem. Soc. 21. [1944.] 119.), läßt sich Bi gut von Thallosalzen u. von den Erdalkalien trennen. (J. Indian chem. Soc. 22. 313 bis 316. Nov. 1945.)

FRETZDORFF. G 334

**Bourdon F. Scribner und Harold R. Mullin**, *Methode der Trägerverdampfung zur spektrographischen Analyse und ihre Anwendung zur Analyse von Uraniumrohstoffen*. Zur spektrograph. Best. von 33 flüchtigen Rohuran verunreinigenden Elementen wurde eine Meth. entwickelt, die in der Umwandlung der Muttersubstanz in eine Form von geringerer, in der Zufügung einer kleinen Menge eines flüchtigen selektiv wirkenden „Trägers“ u. in der partiellen Verdampfung des Gemisches in einem Gleichstrombogen besteht. Form, Abmessungen u. Kombination der Elektroden entsprechen denen von B. F. SCRIBNER u. C. H. CORLISS (vgl. C. 1943. II. 1740.) mit Abänderungen, die angegeben werden. Zur Ausführung der Best. benötigt man einen Achatmörser zur Vermischung des Trägers mit der zu untersuchenden Substanz, Torsionswaagen für Mengen bis zu 50 bzw. zu 250 mg, Elektrodenaufsätze aus reinstem Graphit sowie Bohrer, um die Anoden mit passenden Bohrungen zwecks Aufnahme der Proben zu versehen. Form u. Werkzeuge werden maßgerecht abgebildet. U-Rohstoffe, die nicht als  $U_3O_8$  vorliegen, werden in eine hitzebeständige Form gebracht. Nach C. J. RODDEN u. a. werden U-Metallkügelchen u. verschied. Oxyde bei 800—900° in Quarzschalen 2—3 Std. lang oder über Nacht geglüht. Pulverförmiges U-Metall ist hochpyrophor u. muß vorsichtig in kleinen Mengen in Quarzschalen erhitzt werden. Salze, wie Acetat oder Nitrat erhitzt man in Pt-Schalen, bei 350° beginnend, wobei man bis zur Zers. rührt u. bei 800° zu Ende glüht. Die Umwandlung von Halogeniden ist mit Verlusten verbunden. Auf Hg u. B wird die Probe vorerst mittels Träger-Verdampfung geprüft, wobei die Belichtung auf 15 Sek. begrenzt wird. Die Best. von Cd in Proben, die mehr als 50 Teile je Million As enthalten, ist infolge der Nähe der Linien As 2288, 12 u. Cd 2288,02 Å gestört. Man entfernt As durch Behandlung mit konz. HBr. Zwecks Vorbereitung des schwarzen Oxyds zur spektrograph. Analyse wird es in Mengen von 4—5 g 10 Min. gemahlen. 200—1500 mg werden mit dem als Träger verwendeten  $Ga_2O_3$  zu 2 Teilen auf 98 Teile  $U_3O_8$  vermischt. 100 mg des Gemisches bringt man in die Graphitanode. Ähnliche Elektroden werden für die Zweit- u. Vgl.-Best. angesetzt. Das allg. Verf. erlaubt Ermittlung von 26 Elementen im UV-Spektrogramm. Fe, Mn u. Mg werden mitbest., dann aber nach einem empfindlicheren Verf. nochmals ermittelt. Wenn höchste Genauigkeit verlangt wird, so best. man auch Na nach gesondertem Verfahren. B u. Si werden photometr. gemessen. Die Best. von Fe, Mg u. Mn erfolgt mit einem  $Ga_2O_3$ -Träger, der 1%  $Cr_2O_3$  enthält. Der Index-Wert, d. h. die Element-Konz., für die das Intensitätsverhältnis des Linienpaares gleich ist, wird angegeben. Zur Best. von Cd nimmt man die Linie 2288,02 Å mit der erhöhten Dispersion 2. Ordnung auf. Hg ermittelt man in den ungeglühten Produkten.

*Li*, *Na* u. *Ba* best. man aus dem Spektr. des sichtbaren Bereichs. Für die photometr. Messung von *Li* wird eine Eichkurve für die Linie 6707,84 Å aufgestellt, jedoch wird es selten ermittelt. Das gleiche Verf. wendet man bei *Cs*, *K* u. *Rb* an, jedoch im Infrarot. Die Genauigkeit der Best. von *B*, *Cd*, *Fe*, *Mg*, *Mn* u. *Si* auf photometr. Wege beträgt  $\pm 10\%$ . Die Empfindlichkeit beträgt in Teilen je Million: 0,05 *Ag*, 5,00 *Al*, 5,00 *As*, 0,30 *Au*, 0,08 *B*, 0,10 *Be*, 0,50 *Bi*, 1,00 *Co*, 3,00 *Cr*, 0,30 *Cu*, 1,00 *Fe*, 0,20 *Ge*, 0,50 *In*, 0,50 *Mg*, 1,00 *Mn*, 1,00 *Mo*, 150,00 *Na*, 2,00 *Ni*, 50,00 *P*, 1,00 *Pb*, 10,00 *Sb*, 3,00 *Si*, 1,00 *Sn*, 3,00 *Tl*, 5,00 *V* u. 20,00 *Zn*. (J. Res. nat. Bur. Standards 37. 379—89. Dez. 1946.)  
FREYTAG. G339

**Wm. D. Urry**, *Die radioaktive Bestimmung kleiner Uranmengen*. Nach einer Übersicht über die bisherigen Methoden der Best. kleiner U-Mengen in der Größenordnung  $1:10^7$  u. welche Methoden nur dann anwendbar sind, wenn die Radioelemente im Gleichgew. sind, wird das vom Vf. ausgearbeitete Verf., welches an diese Voraussetzung nicht gebunden ist, beschrieben. Es besteht darin, daß das U mit Co-Fällungsmitteln (*Fe* u. *Al*) ausgefällt wird, nachdem vorher in gleicher Weise die anderen Radioelemente durch entsprechende Co-Fällungsmittel ausgefällt wurden. Eine genaue Arbeitsanweisung wird gegeben. Die  $\alpha$ -Aktivität der so gereinigten U-Präpp. ist dann ein Maß für die U-Konzentration. Die Zuverlässigkeit der Meth. wird an einem prakt. Beispiel gezeigt. (Amer. J. Sci. 239. 191—203. März 1941. Washington D. C., Carnegie Inst. of Washington, Geophys. Lab.)  
O. ECKERT. G339

**W. Wesly**, *Die Bestimmung von Ferri-, Ferro- und metallischem Eisen in einer Probe*. Das von INGBERG [1925] angegebene Verf. zur Best. von *Fe*, *FeO* u. *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* in einer Probe wird, weil es einige Fehlerquellen enthält, in einigen Punkten abgeändert. Die wichtigste Änderung besteht darin, bei der Best. (Oxydation) von *Fe* + *FeO* durch Dest. mit *MnO<sub>2</sub>* verd. an Stelle von konz. *HCl* anzuwenden. Die von INGBERG nicht erläuterte Auswertung der erhaltenen Werte für den *Cl*-Verbrauch wird abgeleitet. Das Verf. ist zur Unters. von *Fe*-Pulver u. -Spänen mit n. C-Geh. u. von Korrosionsprod. geeignet. Sulfidhaltige Proben können mittels des Verf. nicht untersucht werden, weil Sulfid durch *Cl<sub>2</sub>* auch oxydiert wird. (Chemiker-Ztg. 68. 106—07. 14/6. 1944.)  
WESLY. G354

**J. L. Henry** und **R. W. Gelbach**, *Bestimmung von Eisen mit Dichromat unter Verwendung des Silberreduktors*. Wegen der in Eisenerzen u. -legierungen vorkommenden Nebenbestandteile, wie *Cr*, *Mn*, *Mo*, *Ti* u. *V*, eignet sich der *Ag*-Reduktor bes. gut, da die Begleitelemente nicht bzw. nur so in der Wertigkeitsstufe verändert werden, daß sie bei einer maßanalyt. Best. mit *Ce(IV)* oder *Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>* nicht wesentlich stören. Die optimalen Bedingungen für die Best. mit Dichromat sind: 1 n salzsaure Lsg. bei Verwendung von Diphenylaminsulfonsäure als Indicator in Ggw. von etwas *H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>*. *V* stört die Best. nur in Mengen von  $> 100$  mg in 200 ml Lösung. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 49. 25/1. 1944. Pullman, Wash., State Coll.)  
ACKERMANN. G354

**Albert C. Titus** und **Claude W. Sill**, *Cer(IV)sulfat bei der Bestimmung von Eisen unter Verwendung der Molybdänsilicium (Silicomolybdän-) säure-Methode*. Vf. ändern ihre in C. 1942. I. 2435. beschriebene Meth. zur Best. von Eisen dahingehend ab, daß anstelle von *K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>* zur Titration *Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*-Standardlsg. verwendet wird. Durch vergleichende Verss. mit verschied. Indicatorkombinationen wird gefunden, daß anstelle von n-Phenylanthranilsäure als Indicator o-Phenanthrolin zufriedenstellende Resultate ergibt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 121. 15/2. 1942. Salt Lake City, Utah, Univ.)  
GEDSCHOLD. G354

**John H. Yoe** und **A. Letcher Jones**, *Colorimetrische Bestimmung von Eisen mit Dinatrium-1.2-dioxybenzol-3.5-disulfonat*. Das Verf. beruht auf der in alkal. (saurer) Lsg. roten (blauen) Färbung, die *Fe<sup>3+</sup>* mit farbloser wss. Lsg. von Dinatrium-1.2-dioxybenzol-3.5-disulfonat gibt. In alkal. Lsg. wird die Rk. durch Ggw. von Fluorid, Phosphat, Tartrat, Citrat u. Oxalat nicht gestört, sie gestattet die Best. von 1 Teil *Fe* in  $2 \cdot 10^8$  Teilen Lösung. In saurer Lsg. beträgt die Empfindlichkeit  $1:3 \cdot 10^7$ . (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 111—15. 17/2. 1944. Charlottesville, Va., Univ.)  
WESLY. G354

**J. R. Foy** und **J. B. Thompson**, *Schnelle jodometrische Bestimmung von Eisen in Eisenphytat*. Ferriphytat wird in *HCl* gelöst u. *Fe* nach Zugabe von *KJ* durch Titration des freierwerdenen *J* mit *Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* bestimmt; Stärke als Indicator. Die Rk. verläuft glatt quantitativ im Sinne einer Red. des *Fe<sup>3+</sup>*; die blaue Farbe tritt im allg. nicht vor 2—3 Std. wieder auf. Bei der jodometr. Titration von *FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*



verzögert Zusatz von Phytinsäure entsprechend das Wiederauftreten der blauen Jodstärkefärbung. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 747—48. 15/12. 1943. Tarrytown, N. Y., Marymont Coll.)  
PH. FRESENIUS. G 354

**John K. Desmond**, *Bestimmung des kritischen Punktes  $Ac_3$  mittels einer Kornausscheidungsmethode*. An einem Eisen-Nickel-Material mit 1,22% Ni, 0,07% Cr, 0,30% Mn, 0,14% Si, 0,46% Cr wird der  $Ac_3$ -Punkt zu 855° bestimmt, mit dem Beginn der Umwandlung bei 825° u. dem Ende bei 870° auf Grund der Erscheinungen des Kornwachstums. (Trans. Amer. Soc. Metals 31. 1—7. Jan./Dez. 1943. Philadelphia, Frankford-Arsenal, Ordnance Labor.; Philadelphia, Henry Disston & Sons.)  
RUMPF. G 354

**Robert Spiers, Philip Fischer und Kenneth L. Proctor**, *Spektrochemische Bestimmung von kleinen Mengen Aluminium in Stahl*. Die photometr. Best. des Al unter Verwendung von Aurintricarboxylsäure, Morin, Hämatoxylin u. Alizarin S erweist sich als ungeeignet. Das Al (20—500 µg) wird an einer Hg-Kathode elektrolyt. abgetrennt u. spektrograph. bestimmt. Als internen Standard setzt man ein Fe-Salz zu. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 772—74. Dez. 1945. Philadelphia, U. S. Navy Yard, Ind. Test. Labor.)  
WESLY. G 354

**R. J. DeGray und E. P. Rittershausen**, *Eisentrennung von Kobalt und Nickel*. Um geringe Mengen Co bei Ggw. von großen Mengen Fe z. B. in Stählen zu best., wird die Fe-Fällung mit  $NH_3$  in Ggw. von Oxalsäure empfohlen. Co u. Ni sind ohne Verluste im Filtrat. Die Anwesenheit von Oxalsäure stört die Ni-Best. mit Dimethylglyoxim u. die colorimetr. Best. von Co nicht. Ist das Co-Fe-Verhältnis größer als 1 : 10, muß vor der Fällung Fe ausgeäthert werden. Auf diese Weise kann 0,1% Co in Stahl best. werden. Meth.: Zu der Analysenslg., die zwischen 0,5—4 mg Co enthalten soll, werden 10 ml 10%ig. Oxalsäure zugegeben, mit  $NH_3$  neutralisiert u. 5 ml  $NH_3$  zugegeben. Die Lsg. wird gekocht, filtriert, gewaschen u. Co im Filtrat bestimmt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 26—27. Jan. 1943. New York, N. Y., Socony-Vacuum Oil Co., Inc.)  
SAJAK. G 354

**Alfred Weissler**, *Spektrophotometrische Bestimmung von Titan in Stahl*. Das Verf. beruht auf der Messung der Absorptionsspektren, die die  $H_2O_2$ -Komplexe von Ti u. V in Ggw. von 1 g Fe in  $HClO_4$ — $H_2PO_4$ -Lsg. zeigen. Vorherige Abtrennung des Ti oder Anwendung von HF sind unnötig. Die Genauigkeit des Verf. beträgt rund 1%. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 775—77. Dez. 1945. Washington, Naval Res. Labor.)  
WESLY. G 354

**Oscar Milner, Kenneth L. Proctor und Sidney Weinberg**, *Anwendung der Colorimetrie auf die Analyse korrosionsfester Stähle. Lichtelektrische Bestimmung des Titans*. Die Stärke der Färbung, die Ti-Spuren mit  $H_2O_2$  verursachen, wird im lichtelektr. Colorimeter bestimmt. Ti läßt sich von seinen Begleitern in korrosionsfesten Stählen, Fe, Cr u. Ni, nicht durch eine einfache Cupferronnfällung trennen. Die durch die Unvollständigkeit der Trennung hervorgerufenen Störungen lassen sich auf Grund von spektrophotometr. Unterss. durch Blindanalysen kompensieren. Mo u. V werden mittels  $Na_2O$  entfernt. Die Brauchbarkeit des im einzelnen beschriebenen Verf. wird an Hand von Proben mit bekannten Ti-Geh. nachgewiesen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 142—45. März 1945. Philadelphia, U. S. Navy Yard, Ind. Test. Labor.)  
WESLY. G 354

**Philip Fischer, Robert Spiers und Philip Lisan**, *Spektrographische Bestimmung kleiner Wolframengen in Stahl*. Um 0,01—0,25% W in Stahl genau zu best., trennen Vff. W mit  $\alpha$ -Benzoinoxim (I) ab u. best. W dann spektrograph. mit Al als innerem Standard. — Zur Best. löst man 2 g-Proben in der Wärme im bedeckten Becherglas mit 10 ml HCl (D. 1,19) u. 30 ml 70%ig.  $HClO_4$ , raucht die  $HClO_4$  mit 1—2 ml 48%ig. HF ab bis Cr zu oxydieren beginnt, kühlt, löst mit 20 ml W., gibt 20 ml gesätt.  $H_2SO_3$  zu, raucht  $SO_2$  völlig ab, kühlt auf 10°, gibt 3 ml  $NH_4$ -Molybdat-Lsg. (5,4 mg Mo/ml) u. Papierbrei zu, versetzt 2mal langsam mit je 15 ml einer 2%ig. alkoh. I-Lsg. u. so viel  $Br_2$ -W., daß die Lsg. stets orange bleibt, rührt 10 Min. weiter, filtriert, wäscht mit 150 ml einer bei 10° mit 25 ml 2%ig. alkoh. I-Lsg. versetzten Mischung von 10 ml  $H_2SO_4$  (D. 1,84) u. 965 ml W., verascht u. glüht im Pt-Tiegel ca. 2 Std. bei 734° bis Mo verdampft ist, verrührt unter kurzem Erwärmen mit 5 ml einer Lsg. aus 490 ml 0,5 mol. NaOH u. 10 ml 10%ig. Lsg. von  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ , filtriert, tränkt Graphitelektroden, die 1 Std. auf 510° erhitzt wurden, mit einigen Tropfen der Lsg., spektrographiert mit einem kondensierten Funken von 13500 Volt u. vergleicht die Intensitäten der W-Linie 2397,091 Å u. der Al-Linie 2378,408 Å. — Zur Bereitung von Eichproben oxydiert man 1 g reines

W bei 734°, löst mit 100 ml 25%ig. NaOH, füllt auf 1000 ml auf, versetzt Proben von W-freiem Stahl damit u. verfährt wie oben. Nur mit reinen W-Lsgg. aufgestellte Eichkurven weichen von den wie beschrieben erhaltenen ab. Die Fällung von W mit I ist vermutlich nicht vollständig oder sonst irgendwie gestört. Die Reproduzierbarkeit der Meth. wird aber bei stets gleicher Arbeitsweise hiervon nicht beeinträchtigt. — Bei Ggw. von Nb löst man die 2 g-Proben in der Wärme mit 10 ml HCl, 5 ml 85%ig.  $H_3PO_4$  u. 30 ml  $HClO_4$  u. verfährt sonst wie vorstehend. Für diesen Fall sind eigene Eichkurven erforderlich, da etwas W in reproduzierbarer Weise verloren geht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 607—09. 20/10. 1944. Philadelphia, Pa., U.S. Navy Yard, Test Labor.)

PRCHAL. G 354

W. M. Murray jr. und S. E. Q. Ashley, *Bestimmung von Kohlenstoff mit der Niederdruckverbrennungsmethode*. Vff. beschreiben eingehend eine in Anlehnung an WOOTEN u. GULDNER (C. 1946. II. 1890) gebaute App. zur C-Best. in Fe u. Stahl durch Verbrennung im  $O_2$ -Strom u. manometr.  $CO_2$ -Best., die einige Verbesserungen u. Vereinfachungen zwecks Verkürzung der Arbeitszeit aufweist. Z. B. wird der Pt-Verbrennungstiegel bes. konstruiert u. mit einem Alundum- oder BeO-Einsatz ausgestattet. Zur Vermeidung des jeweiligen Lufteinbruchs bei der Beschickung der App. mit der Probe wird ein Ansatz für das Verbrennungskölbchen beschrieben, in dem bis zu 14 Proben auf einmal evakuiert u. mit einem Magneten nacheinander in den Verbrennungstiegel gebracht werden können. Zur Erweiterung des Meßbereiches auf C-Gehh. bis zu 0,06% wird ein Hilfsvolumen eingebaut. — Die verschied. Fehlerquellen u. die Arbeitsweise werden ausführlich diskutiert u. an Hand zahlreicher Vergleichsanalysen die Genauigkeit der Meth. dargelegt. In 0,5 g-Proben kann der C-Geh. auf  $\pm 0,0005\%$  genau best. werden. Die Meth. eignet sich bes. auch zur C-Best. in *St-Steel*. Weitere angeführte Beispiele sind C-Bestimmungen in *Mn-Fe-Legierungen* u. *Cu*. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 242—48. April 1944. Pittsfield, Mass., General Electric Co.)

PRCHAL. G 354

William M. Murray jr. und Leonard W. Niedrach, *Bestimmung von Kohlenstoff. Vereinfachung der Niederdruckverbrennungsapparatur*. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Dampfdruckbest. ermitteln die Vff., daß bei der l. c. beschriebenen Meth. auftretende Blindwert zu  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  von Feuchtigkeit verursacht wird. — Die App. wird weiter vereinfacht u. für die Unters. von Proben mit 0,001—0,10% C eingerichtet, sowie der Blindwert auf  $< 0,0005\%$  C herabgedrückt. Jedes Verbrennungskölbchen wird mit zwei wechselweise zu benutzenden Meßsystemen ausgestattet u. in Verb. mit einer verbesserten Arbeitsweise der Zeitaufwand pro Best. vermindert, so daß in 5—6 Std. ca. 10—15 Analysen durchgeführt werden können. Die Vergleichsanalysen zeigen bessere Reproduzierbarkeit u. kleinere Fehlergrenzen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 634—36. 20/10. 1944.)

PRCHAL. G 354

A. M. Mitchell und M. G. Mellon, *Colorimetrische Nickelbestimmung mit Dimethylglyoxim*. Nach Oxydation mit Br wird  $Ni^{4+}$  in den in ammoniakal. A.-W.-lösl. rotgefärbten Komplex mit Dimethylglyoxim übergeführt u. photometr. bestimmt. Der A.-Zusatz macht die Farbe für 30 Min. stabil. Störend wirken wegen ihrer Färbung  $Au^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  u.  $Cr_2O_7^{2-}$ . (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 380—82. Juni 1945. Lafayette, Ind., Purdue Univ.)

PH. FRESENIUS. G 356

A. S. Miceli und R. E. Mosher, *Elektrolytische Bestimmung von Kupfer und Zink in Messingplattierungsbadern und in elektrolytischen Messingniederschlägen*. Man scheidet Cu u. Zn gemeinsam aus Plattierungsbädern nach Zusatz von  $(NH_4)_2SO_4$ . Äthanolamin u. NaCN bei 80° elektrolyt. auf einer Pt-Elektrode ab, wägt, löst in  $H_2SO_4$  u.  $HNO_3$  u. schlägt das Cu allein elektrolyt. nieder. Der Zn-Geh. ergibt sich aus der Differenz. — Zur Unters. von Messingblech säubert man ein Stück mit einer Lsg. von Celluloseacetat in Äthylacetat, versetzt mit einer  $NH_3$ -Lsg. von  $(NH_4)_2S_2O_8$  u. einigen Tropfen  $H_2O_2$ , kocht 5—10 Min., versetzt mit NaCN-Lsg. bis zum Verschwinden der Blaufärbung u. arbeitet weiter, wie oben angegeben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 377—78. Juni 1945. Detroit, U.S. Rubber Co., Motor Products Devel. Labor.)

WESLY. G 358

Albert H. Best, A. Harding Peterson und Harold M. Sell, *Bestimmung von durch Zucker reduziertem Kupfer. Gebrauch von Cersulfat als volumetrisches Reagens*. Die Vf. geben eine volumetr. Best. von Cu(I)-Oxyd mit  $Ce(SO_4)_2$  an Stelle von  $KMnO_4$  an. Man erhält einen schärferen Endpunkt mit dem Fe(II)-Komplex des o-Phenanthrolins als Indicator, die Lsg. des Ce-Salzes ist sehr stabil, die red. Ce(III)-Form ist farblos u. vom Ce(IV) zum Ce(III) sind keine Zwischenprodd. möglich. (Ind.



Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 145—46. 15/2. 1942. Gainville, Fla., U.S. Dep. of Agric., Bureau of Plant Ind., Div. of Fruit and Vegetable Crops and Diseases.)

BORCHARDT. G 358

**Jay H. Quinn und Wallace M. McNabb**, *Die Titration von Silber mit Kaliumjodid. Verwendung von vier ausgewählten Oxydationsmitteln und Stärke als Indicatoren.* Die titrimet. Best. des Ag erfolgt in schwefelsaurer Lsg. mit 0,1 n KJ-Lsg. bei Ggw. von 3 cm<sup>3</sup> einer 0,5 %ig. Stärkelslg. sowie einem der folgenden Oxydationsmittel: 1 Tropfen 0,1 n KMnO<sub>4</sub>; 3 Tropfen 0,1 n K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oder KBrO<sub>3</sub> oder KJO<sub>3</sub>. Der Endpunkt wird am Auftreten einer bleibenden blaugrünen Farbe erkannt. Die Meth. erreicht die Genauigkeit der Verff. von GAY-LUSSAC u. VOLLHARD u. hat vor diesen den Vorzug, daß sie auch bei Ggw. folgender Ionen, welche bei den beiden klass. Verff. teilweise stören, durchgeführt werden kann: As, Bi, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni u. Zn. Hg u. Pd, die unlösl. Jodide bilden, müssen vor der Titration entfernt werden. (J. Franklin Inst. 240. 47—52. Juli 1945. Philadelphia, Pa., Univ., Dep. of Chem. and Chem. Engineering.)

W. WALTER. G 359

**E. C. Stathis**, *Ascorbinsäure (Vitamin C) als analytisches Reagens.* I. Mitt. *Bestimmung kleiner Goldmengen.* Ascorbinsäure (I) gibt mit einer verd. Lsg. von AuCl<sub>3</sub> (II) in dest. W. infolge der Bldg. von koll. Au eine lebhaft rötlich-braune Färbung im reflektierten u. eine blaue im durchfallenden Licht. Wirksam ist hier die Enolgruppe —(HO)C = C(OH)—. Die Best. ist einfach u. rasch im üblichen Probierröhrchen durchführbar. 1 cm<sup>3</sup> einer Lsg. von I (0,1 %ig.) gibt man zu 9 cm<sup>3</sup> einer verd. wss. Lsg. von II u. vergleicht die gebildete Farbintensität, die sich auch beim Stehen nicht verändert, mit entsprechend abgestuften Eichlösungen. Von 2000—100  $\gamma$  tritt die oben angegebene Farbtonung auf, zwischen 20 u. 10  $\gamma$  ist sie nur noch schwach blau. — Vor Durchführung der Best. müssen entfernt werden: Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, As<sup>5+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, TeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> u. VO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. — Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> reagieren nicht, stören aber bei Au-Gehh. < 100  $\gamma$  durch ihre Eigenfarbe. Wss. Lsgg. von K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> u. Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> reagieren zwar ebenfalls nicht mit I, werden aber unter Auftreten von grünen, blauen u. violetten Farbtönen von Au reduziert. Von den 3wertigen Metallen der Pt-Gruppe behindert lediglich IrCl<sub>3</sub> die Rk. nicht. Sie wird ferner von Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ti<sup>2+</sup>, As<sup>3+</sup>, SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, TeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> u. AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> nicht beeinträchtigt. (Praktika Akad. Athenon 17. 74—77. 1942. [Orig.: engl.] SCHLEGEL. G 360

**Henry Seaman**, *Colorimetrische Bestimmung von Nickel in Bronze.* Die Best. beruht auf der Tatsache, daß eine in alkal. Lsg. mit PbO<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub>-W. oxydierte Ni-haltige Lsg. mit Dimethylglyoxim eine Rotfärbung gibt. Im untersuchten Konz.-Bereich (< 1% Ni) erfolgt die Best. mit einer Genauigkeit von ca.  $\pm 0,02$  %. Die Störung durch Fe u. Mn kann durch Zugabe von Citrat vermindert, aber nicht völlig behoben werden. Da die Farbintensität auch von den Vers.-Bedingungen (Rk.-Zeit, Menge des Br.-W. u. der Ammoniumcitratlsg.) abhängt, müssen diese genau eingehalten werden. Die Messung der Durchlässigkeit erfolgt unter Verwendung eines Blaufilters. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 354. 21/6. 1944. Bethlehem.)

ACKERMANN. 5282

**R. B. Neill**, *Eine Dichromat-Ferrosulfatmethode zur Bestimmung von Antimon.* Sn-haltige Lagermetalle werden durch Kochen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zersetzt, die Lsg. mit W. verd. u. nach dem Versetzen mit HCl etwa vorhandenes As durch Verkothen entfernt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit einem Überschuß von Dichromatlsg. u. 2—3 Tropfen 1 %ig. Ba-Diphenylsulfonatlg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach Zusatz von 5 ml 85 %ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> wird mit FeSO<sub>4</sub>-Lsg. so zurücktitriert, daß 0,2—0,3 ml im Überschuß vorhanden sind, welche mit Dichromat wieder zurückgenommen werden. Der Indicator schlägt von grün in der oxydierenden Lsg. nach violett um. PbSb-Lagermetalle, Steine u. Konzentrate werden unter Zusatz von Weinsäure in HNO<sub>3</sub> gelöst u. die Lsg. nach dem Versetzen mit 5 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> klar abgeraucht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 955. 15/12. 1942. Bonne Terre, Mo., St. Joseph Lead Co.)

ENSSLIN. 5282

**Joseph R. Andrews und Alexander J. Bender**, *Analyse von Lagermetall auf Zinnbasis. Permanganat- und jodometrische Methoden zur Antimon- und Kupferbestimmung.* Vff. best. Sb u. Cu in ein u. derselben Lg., u. zwar Sb oxydimetr. mit KMnO<sub>4</sub> u. Cu jodometr. mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 713—14. 15/9. 1942. Portsmouth, Va., U.S. Navy Yard, Chemical Lab.)

PLOUM. 5282

**Louis Silverman**, *Silicium, Mangan, Chrom, Eisen und Kupfer in einer Legierung auf Nickelbasis. Eine aliquote Methode zur Routineanalyse einer elektrischen wärmebeständigen Legierung.* Nach Lösen der Probe in HClO<sub>4</sub> wird Si als SiO<sub>2</sub>

gewichtsanalyt. bestimmt. In einem aliquoten Teil des Filtrats wird nach Oxydieren mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  zuerst Mn mit  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , dann Cr potentiometr. mit  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  u. schließlich Ni cyanometr. bestimmt. In einem weiteren aliquoten Teil erfolgt die Best. des Cu elektrolyt. u. die des Fe nach Red. potentiometr. mit  $\text{KMnO}_4$ . Der Ti-Geh. wird photometr. ermittelt u. P als Mo-Komplex bestimmt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 554—55. 15/7. 1942. Munhall, Pa., U.S. Navy Chem. Lab.)

PLOUM. 5282

Lloyd George Miller, Albert J. Boyle und Robert B. Neill, *Die Routinebestimmung von Zink in Magnesiumlegierungen*. Man versetzt 2 g der Legierung mit einer Mischung von 75 cm<sup>3</sup> dest. W. u. 25 cm<sup>3</sup> konz. HCl u. — bei Ggw. von Cu — mit 3 g Pb, kocht 5 Min., dekantiert durch ein Papierfilter, wäscht den Rückstand 3 mal mit je 10 cm<sup>3</sup> dest. W. aus, kühlt auf ca. 45° ab, versetzt mit 2 cm<sup>3</sup> 0,5%ig.  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (I)-Lsg. u. unter Rühren tropfenweise mit einem Überschuß an 0,025 n  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (II)-Lsg., läßt den gebildeten Nd. 5 Min. stehen, saugt ab, wäscht 2 mal mit je 15 cm<sup>3</sup> HCl (1:10) u. titriert den II-Überschuß mit 0,025 n  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$ -Lsg. (III) u. 2 Tropfen Tri-o-phenanthrolin- $\text{FeSO}_4$ -Reagens als Indicator zurück. Als Indicatorkorrektur zieht man 0,2 cm<sup>3</sup> III ab. Mn, Cd u. kleine Mengen Fe stören nicht. In Ggw. von Sn versetzt man vor der Zugabe von I mit einem Überschuß an gesätt.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. u. führt die Rücktitration potentiometr. aus. Das Verf. hat eine Genauigkeit von 1 (5)% des Zn-Geh. von Zn-reichen (armen) Mg-Legierungen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 256—57. April 1944. Las Vegas, Nev., Basic Magnesium, Inc., Techn. Serv. Laborr.)

WESLY. 5282

L. Berthois, *Eine neue Methode zur quantitativen Untersuchung von Anreicherungen schwerer Mineralien*. Die Unters. schwerer Mineralien (D. 2,90) in losen Sedimenten geschieht im allg. durch Auszählen der Körner. Zwischen dieser Schätzung u. dem wirklichen Vol. besteht meistens ein erheblicher Unterschied, den der Vf. dadurch überbrückt, daß er die Länge (l) der Körper mißt u. das Vol. als l<sup>3</sup> annimmt. Dieser Wert ist zu klein für l < 120 µ, er stimmt hinreichend genau für l = 120—150 µ, er ist zu groß für l > 150 µ. Zur schnellen Berechnung ist eine Korrektortabelle für 5 zu 5 µ angegeben. Die Meth. wurde durch Unters. von über 4000 Proben mit *Almadin*, *Turmalin*, *Zirkon*, *Hornblende*, *Augit*, *Topas*, *Andalusit*, *Disthen*, *Sillimanit* u. *Staurolith* gewonnen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 222. 1401—03. 12/6. 1946.)

HILLER. 5290

I. Cădariu, *Über die Einführung der Calciumcarbonat-Aufschlußmethode in die analytische Chemie*. Inhaltlich ident. mit der C. 1949. I. 716 referierten Arbeit. (Bul. Soc. Stiințe Cluj, România 9. 542—44. Dez. 1944. Sep.) H. Roth/Cluj. 5290

Michael Fleischer, *Bestimmung von aktivem Sauerstoff in Gegenwart von Barium und Blei*. In Ggw. von Pb oder Ba in Mineralien kann die Best. von überschüssigem O<sub>2</sub> — durch Zugabe von einer gewogenen Menge Oxalsäure u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. anschließender Titration der unverbrauchten Säure mit  $\text{KMnO}_4$  — nicht verwendet werden, da bei der Erhitzung der Proben das ausfallende PbSO<sub>4</sub> u. BaSO<sub>4</sub> eine völlige Lsg. der Mineralien verhindert. Für derartige Bestimmungen wird die modifizierte Meth. von MRGDISH u. CLARK empfohlen, bei der an Stelle von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 Vol. %ig. HClO<sub>4</sub> verwendet wird. Auf diese Weise kann an Stelle der elektrometr. Titration mit Cersulfat die Titration mit  $\text{KMnO}_4$  ebenso durchgeführt werden wie bei der O<sub>2</sub>-Best. in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 31—32. Jan. 1943. Washington, D. C., U. S. Dep. of the Interior, Geol. Survey.) SAJAK. 5290

Renzo Pieruccini, *Spektrographische Bestimmung des Berylliums in einigen Sedimentgesteinen des toskanisch-emilianischen Apennins*. Ein Verf. zur quantitativen Best. des Be in Gesteinen mit Hilfe des photometr. Intensitätsvgl. nach der GERLACHschen Meth. der homolog. Linien wird eingehend beschrieben. Die feingepulverten Gesteinsproben (0,03 g) werden in eine Vertiefung in der Elektrodenkohle gebracht u. zwischen den Kohlen im Gleichstrombogen (180 V) vollständig verdampft. Als Eichproben dienen Oxydgemische mit analoger Zus. wie die Gesteine, denen best. Be-Gehh. als  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. zugesetzt werden, eine Meth., die nach vergleichenden Verss. ebenso genaue Werte liefert wie die mit festen Be-Zusätzen (Kurven, Tabellen) u. bequemer ist. Die stärkste Emission des Be erfolgt in Übereinstimmung mit früheren Beobachtern 4 mm oberhalb der Kathode bei 10—11 mm Elektrodenabstand. Als homologe Linien werden folgende Paare gewählt: Fe II 2984,8—Be II 3131,0; Fe II 2984,8—Be II 3130,4; Fe I 2320,0—Be I 2348,6. Die Genauigkeit der Best. ist ± 5%. — Nach dieser Meth. wurden mit dem Linienpaar Fe I 2320,3—Be I 2348,6 (zur Vermeidung von Störungen bei Ggw. von Ti u. V) für Sedimentgesteine aus dem Apennin  $\text{BeO}$ -Gehh. zwischen 0,00028 u.



0,00070% erhalten mit niedrigeren Werten für kalkhaltige u. höheren für tonige Ablagerungen. Zieht man bei tonigem Kalkgestein den Kalkanteil ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ) ab u. bezieht den  $\text{BeO}$ -Geh. auf den Rest der Oxyde, so kommt man zu Werten (0,001%  $\text{BeO}$ ), die mit dem von GOLDSCHMIDT u. PETERS für Granite gefundenen Mittelwert übereinstimmen, was für eine Anreicherung des Be im Rückstand spricht. Die Ergebnisse bestätigen die Voraussage GOLDSCHMIDTS, daß im Sedimentcyclus das Be den Tonen folgt; ferner dürfte der niedrige Geh. der Sandsteine u. Mergel nicht nur eine Verdünnung durch kalkhaltige Gesteine sein, sondern auch durch die Beteiligung Be-freier bas. Gesteine am Ablagerungsprozeß verursacht sein. (Spectrochim. Acta [Berlin] 2. 269—90. 1943. Florenz, Univ., Ist. di Min., Petrogr. e Geochim.) V. DECHEND. 5292

**Wilbur H. McComas jr. und William Rieman III**, *Genauere Bestimmung von Calcium ohne wiederholte Fällung in Gegenwart von Al, Fe, Mg, Mn, P, Na und Ti*. Zur Best. von Ca in Kalkstein wird die Einwaage gegliht, mit 2 ml W. u. 6 n HCl bis zur Lsg. behandelt, mit reichlich  $\text{Br}_2$ , Bromphenolblau als Indicator,  $\text{NH}_3$  bis zum Umschlag u. 12 ml 2 n Ameisensäure versetzt, auf 140 ml verdünnt u. auf 95° erhitzt. Dann werden 20 ml 2 mol. Oxalsäure in ca. 85 Sek. zugetropft, nach 5 Min. schnell gekühlt, 34 ml 2 mol. Ammoniumformiat zugesetzt u. 30 Min. bei 25° gehalten ( $\text{pH}$  etwa 3,7). Nach Abfiltrieren u. Auswaschen wird der Nd. mit  $\text{KMnO}_4$  titriert oder gravimetr. gewertet. — Nur größere Mengen Fe, Mg, Mn,  $\text{PO}_4^{3-}$ , Na u. Ti erhöhen die sonst sehr kleinen Fehler. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 929 bis 931. 15/12. 1942. New Brunswick, N. J., Rutgers Univ.) BLUMRICH. 5292

**Eiichi Iwase**, *Kathodo-Luminescenz-Methode zur Bestimmung des Praseodym-Gehaltes in Calciumsulfat-Mineralien*. Vf. best. in Gips, Fasergips, Alabaster u. Anhydrit den Geh. von Pr quantitativ, denjenigen anderer Seltener Erden qualitativ. Durch partielle Lsg. der Sulfate u. Umwandlung des gelösten Ca u. der Seltenen Erden in Oxyde werden die letzteren angereichert, so daß man in dem Luminescenzspektr., das durch Bestrahlen mit Kathodenstrahlen entsteht, die Seltenen Erden nachweisen u. durch Vgl. mit Spektren bekannter Proben den Pr-Geh. auch quantitativ ermitteln kann. Vf. findet in lg der untersuchten Mineralien je nach Fundort 0,01 bis 1,2  $\gamma$  Pr, außerdem können noch Dy, Sm u. Nd nachgewiesen werden. Anhydrit, Fasergips u. Alabaster desselben Fundortes (Iwasawa, Iwate Pref.) haben annähernd dieselben Pr-Gehalte. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1076. 294—99. Jan. 1942. [Orig.: engl.]) W. FABER. 5292

**Walter C. Schumb und Frank K. Pittman**, *Die Ferrocyanidmethode zur Trennung des Hafniums vom Zirkonium*. Die von PRANDTL (Z. anorg. allg. Chem. 208. [1932.] 420.) angegebene fraktionierte Ferrocyanidfällung wird revidiert u. folgende verbesserte Vorschrift für das PRANDTLsche Verf. mitgeteilt: Das zu verarbeitende Mineral (Cyrtilit wird mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgeschlossen, aus der Aufschlußlg. (Zr, Hf)-Hydroxyd gefällt, der Hydroxydnd. in konz. HCl gelöst u. das entstandene Oxychlorid durch Umkristallisieren vorgereinigt. Je 100 g Oxychlorid werden in 300  $\text{cm}^3$  W. gelöst u. zu der Lsg. 30  $\text{cm}^3$  konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 100  $\text{cm}^3$  bei Zimmertemp. gesätt. Oxalsäurelg. gegeben. Ist die Lsg. nicht klar, so fügt man weitere 50  $\text{cm}^3$  W. zu u. läßt bis zum Klarwerden stehen. Zu dieser Lsg. gibt man aus einer Bürette für je 100 g Oxychlorid 15 g  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10 \text{aq}$  in 50  $\text{cm}^3$  W. im Laufe mehrerer Std. unter Rühren tropfenweise zu. Der ausfallende gelbe Nd. wird mindestens 1 Std., besser 10—12 Std. stehengelassen u. dann abgesaugt, jedoch nicht ausgewaschen. Der Nd. wird in einem großen Bechergl. in W. suspendiert u.  $\text{NH}_3$  zugegeben, wodurch die (Zr, Hf)-Ferrocyanide in die Hydroxyde übergeführt werden. Die Hydroxyde werden mehrmals abdekantiert, in konz. HCl gelöst u. aus dieser Lsg. (Zr, Hf)- $\text{OCl}_2$  durch Eindampfen isoliert. Aus der bei der Ferrocyanidfällung anfallenden Lsg. wird Zr u. Hf in weiteren Fraktionen wie beschrieben gefällt. Jede der so erhaltenen Fraktionen wird mit anderen Fraktionen gleichen Zr/Hf-Geh. kombiniert u. weiter fraktioniert. Der  $\text{HfO}_2$ -Geh. eines Oxydgemisches wird durch indirekte Analyse der Oxyde u. Selenite nach dem Verf. von CLAASSEN (C. 1939. II. 3155) bestimmt. In einem Fall konnte durch 4 aufeinanderfolgende Ferrocyanidfällungen folgende Anreicherung erhalten werden: 1.) 12 → 20%  $\text{HfO}_2$ , 2.) 20 → 36%, 3.) 36—62%, 4.) 62—80%. Eine Reihe von Versuchsbedingungen werden untersucht. Verdünnung u. Säurekonz. beeinflussen den Hydrolysegrad der ausfallenden Zr, Hf-Ferrocyanide. Der Einfl. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Zusatz, Oxalsäure- u. Na-Ferrocyanid-Konz., Alterungszeit des Nd. wird bestimmt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 512—15. 15/6. 1942. Cambridge, Mass., MIT.) WEIGEL. 5292

**J. P. Mehlig und H. R. Hulett**, *Spektrophotometrische Bestimmung von Eisen mit o-Phenanthrolin und mit Nitro-o-phenanthrolin*. Es wird eine spektrophotometr. Meth. für die Best. von Fe in Erzen beschrieben: Ca. 0,5 g Erz werden in 25 ml konz. HCl warm gelöst, vom evtl. Nd. abfiltriert, der nachgewaschen wird, u. auf 1000 ml verdünnt. Nach nochmaliger Verdünnung 1:10 werden 10 ml dieser Lsg. zusammen mit 1 ml HCl · H<sub>2</sub>NOH-Lsg. (10 g/100 ml) in einen 100 ml-Meßkolben gegeben u. das Volumen mit W. auf ca. 75 ml gebracht. Nach Zugabe von 10 ml o-Phenanthrolin (I)-Lsg. (0,1% werden bei 80° in W. gelöst) oder Nitro-o-phenanthrolin (II)-Lsg. (0,1%ig. Lsg. in 95%ig. A.) wird bis zur Marke aufgefüllt. Durchlässigkeitsmessungen werden in 1 cm-Küvetten bei 490 bzw. 505 m $\mu$  gegen einen Blindansatz gemacht. — Die Meth. hat den Vorteil, keine Standard-Lsg. zu erfordern. Auch braucht der p<sub>H</sub>-Wert — im Gegensatz zu anderen Methoden der colorimetr. Fe-Best. — nicht genau eingestellt zu werden, da die Farb-Bldg. in saurer Lsg. stattfindet. Schließlich ist die Meth. weitgehend frei von Störungen durch verschied. Ionen. Die Genauigkeit beträgt 0,1—0,2%, der empfindlichste Bereich ist für I 0,5—4 p.p.m. u. für II 1—3 p.p.m. Fe. II hat den Nachteil, daß zur vollen Entw. der Farbe ca. 2 Std. erforderlich sind. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 869—71. 15/11. 1942. Corvallis, Oreg., State Coll.) SCHÖTTLER. 5292

**R. S. Young und D. G. M. Graham**, *Bestimmung des oxydischen Kupfers*. Zur Auslaugung des oxyd. Cu aus Cu-Erzen genügt die bis jetzt angewandte 3%ig. schweflige Säure nicht. Dagegen ist es möglich, das oxyd. Cu quantitativ aus allen oxyd. Mineralien mit Ausnahme des Cuprils (Cu<sub>2</sub>O) mit einer mit SO<sub>2</sub> gesättigten 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Lsg. zu bringen. Die Sulfide werden dabei nicht angegriffen, wenn keine Salze des Fe (III) vorhanden sind. FeO, FeS u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind unschädlich, da sie als FeSO<sub>4</sub> (durch SO<sub>2</sub>) in Lsg. gehen. Cu<sub>2</sub>O reagiert mit der Lsg. unter Bldg. von CuSO<sub>4</sub> u. Cu, welch letzteres der Best. unterzogen wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 787—88. 15/10. 1942. Chingola, Nord Rhodesien, Nehanga Consolidated Copper Mines Ltd.) ENSSLIN. 5292

**E. B. Sandell**, *Die colorimetrische Bestimmung von Spuren Osmium*. Zur Best. von Spuren Os in Meteoriten erhitzt man 1 g der Probe mit 10 cm<sup>3</sup> 6 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis fast zum Kp., dekantiert die Fl., wenn diese nicht mehr mit der Probe reagiert u. stellt sie beiseite, löst den Rückstand in 10 cm<sup>3</sup> heißer 6 n HCl, versetzt die Lsg. mit 10 cm<sup>3</sup> 6 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, engt bis zum Auftreten von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Dämpfen ein, löst die ausgefallenen Salze in W., engt wieder bis zum Entweichen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Dämpfen ein, löst den Rückstand durch Erwärmen mit 10 cm<sup>3</sup> W. bis auf einen kleinen Rest, versetzt die Lsg. mit dem beiseite gestellten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Auszug der Ausgangsprobe, versetzt die Mischung mit 5%ig. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. (Oxydation von Fe<sup>2+</sup>), HNO<sub>3</sub> u. ca. 50 mg Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, erhitzt langsam in einem Dest.-Kolben, taucht das Ende des Kühlers in 10 cm<sup>3</sup> einer HCl-Lsg. (1:1), die frisch mit SO<sub>2</sub> gesätt. worden ist, gibt 15 cm<sup>3</sup> konz. HNO<sub>3</sub> in den Dest.-Kolben, dest., versetzt das Gemisch von Destillat u. Vorlage mit 0,5 cm<sup>3</sup> 10%ig. Thioharnstofflsg. u. bestimmt das vorhandene Os colorimetrisch. Der rot gefärbte Komplex hat in fester Form die Formel [Os(NH<sub>2</sub>CS<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 342—43. 19/5. 1944. Minneapolis, Minn., Univ.) WESLY. 5292

### b) Organische Verbindungen.

**W. J. Sweeney**, *Anwendbarkeit neuerer physikalischer Methoden auf Kohlenwasserstoffanalysen*. Die Entw. neuer App. u. Arbeitsweisen, bes. opt. (UV- u. Infrarot-, Raman- u. Massenspektren), ermöglicht, auch in Verb. mit älteren (Vorfractionieren usw.), bessere, Zeit u. Kosten sparende Analysen von KW-stoffen in Ausgangs- u. Endprodd. der Erdölindustrie. — Übersichten über solche Analysen u. Forschungsaufgaben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 723—27. Dez. 1944. Elizabeth, N. J., Esso Labors.) BLUMRICH. 5350

**D. M. Smith, J. Mitchell jr. und W. Hawkins**, *Analytische Verfahren mit dem Karl-Fischer-Reagens*. 10. Mitt. *Bestimmung aliphatischer Oxamine (Aminoalkohole)*. (9. vgl. C. 1942. I. 2305.) Die l. c. beschriebene Meth. zur Best. aliphat. OH-Gruppen wird nunmehr auf Aminoalkohole ausgedehnt. Der zu bestimmende Aminoalkohol wird mit einem Gemisch aus 20% BF<sub>3</sub> u. 80% Eisessig 3 Std. unter Verschuß auf 70° erwärmt, absol. Pyridin zugefügt u. mit dem K. FISCHER-Reagens das gebildete W. titrimetr. bestimmt. In der Ausgangsmischung vorhandenes W. wird direkt titriert. Die Differenz beider Werte ergibt das bei der Veresterung gebildete W., aus dem die vorhandenen aliphat. OH-Gruppen berechnet werden. Genauigkeit der an 12 ver-



schied. Aminoalkoholen durchgeführten Best.  $\pm 0,3\%$ . Aminophenole lassen sich hiernach nicht bestimmen, da die Veresterung unvollständig bleibt. Störend wirken Aldehyde, Ketone, Acetale u. Ketale. Orthoester reagieren ebenfalls quantitativ. (J. Amer. chem. Soc. 66. 715—16. Mai 1944.)

LEHWALD. 5350

**J. Mitchell jr., W. Hawkins und D. M. Smith**, *Analytische Verfahren mit dem Karl-Fischer-Reagens*. 11. Mitt. *Bestimmung primärer und sekundärer Amine*. (10. vgl. vorst. Ref.; 12. vgl. C. 1945. II. 694; 13. vgl. C. 1945. II. 864.) Folgendes neues Verf. wurde zur Best. von prim. u. sek. Aminen entwickelt: Ein Gemisch aus etwa 10 mMol Amin wird mit 20 cm<sup>3</sup> eines Acetylierungsreagens (142 cm<sup>3</sup> 100%ig. Acetanhydrid mit Pyridin auf 1 Liter auffüllen) unter Verschuß geschüttelt u. 1/2 Std. stehengelassen. Dann werden 25 cm<sup>3</sup> eines Hydrolysereagens (100 g NaJ + 22 cm<sup>3</sup> W. mit Pyridin auf 1 Liter auffüllen) zugefügt, 1/2 Std. unter Verschuß auf 60  $\pm$  1° erwärmt (Überdruck zunächst ablassen) u. 10 cm<sup>3</sup> hiervon mit dem KARL-FISCHER-Reagens (vgl. C. 1939. II. 3455) auf gebildetes W. zurücktitriert. Im parallelen Blindvers. werden die in den Reagentien vorhandenen Wassermengen best. u. abgezogen. Nach diesem Verf. wurde die Acetylierung nachst. Amine mit 98 bis 100%ig. Genauigkeit ermittelt: n-Butylamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin, Cyclohexylamin, Anilin, p-Toluidin, p-Phenylendiamin, p-Bromanilin,  $\beta$ -Naphthylamin, o-Aminobiphenyl, 2-Aminopyridin, Diäthylamin, Di-n-butylamin, Diisobutylamin, Methylanilin, Morpholin, Piperidin u. Piperazinhydrat. Benzylamin ließ sich nur zu 92% acetylieren, während andere Diarylamine wie Pyrazol, ferner Amide, Urethane, Nitrile u. tert.-Amine nicht acetylierbar sind u. daher die Best. nicht stören. Oxyamide lassen sich auch best., die Rk.-Lsg. muß aber gegen Ende des Vers. erhitzt werden, damit die OH-Gruppen vollständig acetyliert werden, die entsprechenden Werte sind abzuziehen. (J. Amer. chem. Soc. 66. 782—84. Mai 1944. Wilmington, Del., E. I. Du Pont de Nemours u. Co., Ammonia Dep.)

LEHWALD. 5350

**E. H. Smoker und P. E. Burchfield**, *Kryoskopische Analyse von Styrol, Inden und Dicyclopentadien*. Vff. beschreiben eine kryoskop. Meth. zur Best. der Reinheit von Styrol (I), Inden (II) u. Dicyclopentadien (III). Zu diesem Zweck wurden erst auf dem Wege der fraktionierten Kristallisation reine Präpp. von I, II u. III hergestellt. Der Reinheitsgrad von I, II u. III wurde dann als hinreichend angesehen, wenn die FF. der Kristalle u. der erstarrten Schmelze nicht mehr voneinander unterschieden werden konnten. Mit den gereinigten Präpp. als Lösungsm. u. m- bzw. p-Xylol als gelöstem Stoff wurden schließliche Reihenbestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung ausgeführt. App. u. Meßtechnik werden beschrieben. Für I, II u. III wurden folgende FF.,  $n_D^{20}$  u.  $K_f$ -Werte (mol. Depression) ermittelt: I: —30,60°, 1,5469, 4,95; II: —1,50°, 1,5764, 6,89; III: +33,6°, —, 50,7. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 128—29. 1943.)

GERHARD GÜNTHER. 5350

**M. Boivin**, *Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Substanzen, die Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten*. Um die nachteiligen Eigg. des PbO<sub>2</sub> zu vermeiden, benutzt Vf. metall. Cu zur Absorption von N-Oxyden bei der Makro-C-H-Bestimmung. Die Verbrennungsapp. u. der Gang der Analyse werden eingehend beschrieben. Statt im O<sub>2</sub>-Strom wird die Verbrennung in einem Luftstrom mit nur geringem O<sub>2</sub>-Überschuß ausgeführt. Die Red. des Cu erfolgt mit CO, das aus konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Ameisensäure dargestellt wird. (Mém. Serv. chim. État 30. 9—17. 1943. Paris, Labor. Central des Services chim. de l'État.)

PAVEL. 5352

**S. G. Hindin und A. V. Grosse**, „Lampenmethode“ zur *Bestimmung von Wasserstoff in flüssigen organischen Substanzen*. Die H-Best. in KW-stoffen wird nicht nach der üblichen Verbrennungsmeth. von LIEBIG vorgenommen, sondern nach einer „Lampenmethode“. Dabei wird der mehr oder weniger flüchtige KW-stoff an der Spitze von Baumwolldochten in einer App. im Luftstrom verbrannt u. das entstandene W. in einem Trockenturm mit CaCl<sub>2</sub> u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aufgefangen. Genauigkeit 0,02% H. Der C-Geh. kann infolge der Genauigkeit der H-Best. als Differenz berechnet werden. Die Meth. arbeitet wesentlich rascher als die nach LIEBIG. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 767—69. Dez. 1945. Linwood, Pa., Houdry Process Corp. of Pa.)

PH. FRESSENIUS. 5352

**A. V. Grosse, S. G. Hindin und A. D. Kirshenbaum**, *Elementare Isotopenanalyse. Bestimmung von Sauerstoff*. Bei der C-, H-, O-Best. einer chem. Verb. wurden bisher C u. H bestimmt u. O aus der Differenz berechnet. Die nachst. beschriebene Meth. erlaubt eine direkte Best. von O: Eine Substanzmenge a, die auf x% O zu untersuchen ist, wird mit der O<sub>2</sub>-Menge b(g), die eine bekannte, übernormale

Menge  $^{18}\text{O}$  (m%) enthält, im Pt-Gefäß bei 600—800° ( $1/2$  Std.) ins Gleichgewicht gebracht. Hiernach beträgt der Überschuß an  $^{18}\text{O}$  über normal n u. läßt sich massenspektrograph. bestimmen. Der O-Geh. ergibt sich dann aus  $x = [b \cdot (m-n) \cdot 100] / a \cdot n\%$ . Analyt. Ergebnisse für  $\text{HCOOH}$ , Essigsäure, Nitroäthan u. Diäthyläther werden angeführt. Bei entsprechender Wahl der zusätzlichen O-Menge kann die Meth. bis auf  $\pm 0,1\%$  Genauigkeit gesteigert werden. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2119. 17/10. 1946. Linwood, Pa., Houdry Labors.) LEHWALD. 5352

H. Armin Pagel, *Kohlendioxyd-Generator für die Stickstoffbestimmung nach Dumas*. Beschreibung eines Generators (Abb.) für die Erzeugung von luftfreiem  $\text{CO}_2$  zur Mikrostickstoff-Best. nach DUMAS. Das aus  $\text{NaHCO}_3$  u. 30 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erzeugte  $\text{CO}_2$  enthält in 500 ml nur 0,002 bis 0,003 ml Luft. Einzelheiten s. Original. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 344—45. 19/5. 1944. Lincoln, Nebr., Univ., Avery Labor. of Chem.) PAVEL. 5352

James L. Leitch und Lorna A. Wells, *Ein Filtrationsfehler bei der Stickstoffbestimmung*. Häufige Filtration vor der eigentlichen Analyse durch die üblichen Filtrierpapiersorten führt leicht zu fehlerhaften Ergebnissen bei der Best. des Gesamt-N u. auch bes. bei der Best. des Nichtprotein-N. Dieser Fehler kann vermieden werden, wenn kleine Glasfilter verwendet werden. Der die Fehler verursachende im Filtrierpapier enthaltene lösl. N scheint größtenteils als  $\text{NH}_4$ -Salz vorhanden zu sein. (J. Franklin Inst. 241. 73—77. Jan. 1946.) FRETZDORFF. 5352

Roland C. Hawes und Edwin R. Skavinski, *Diffusionsmikromethode für Stickstoff*. Vff. entwickelten eine sehr einfache App. zur Best. von N in Mikrobeträgen von 10—100  $\gamma$  nach der Diffusionsmethode. Ein gewöhnliches Pyrexreagensglas dient gleichzeitig als Veraschungs- u. Diffusionsgefäß. Der „Diffusionsempfänger“ besteht aus einer feinen Pt-Drahtwendel, die durch einen geriefelten Gummistopfen gehalten wird. Die Wendel wird durch Spreizen oder Stauchen so eingerichtet, daß sie einen sehr gleichförmigen Tropfen von 0,02 ml Absorptionsfl. aufzunehmen vermag (Einzelheiten vgl. Original). Als Absorptionsfl. bewährt sich 0,1 n  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Lsg. besser als die übliche Borsäure. — Man pipettiert oder wägt die Probe in das Reagensglas u. versetzt zur nassen Veraschung mit 0,2 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die je 0,1%  $\text{SeO}_2$  u.  $\text{CuSO}_4$  enthält. Falls erforderlich erhitzt man zur Entfernung überschüssigen W. über Nacht in einem Ofen auf 100°. Die Zers. wird durch etwa 4std. Erhitzen auf einem Sandbad durchgeführt u., wenn nötig, durch Zugabe eines Tropfens 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  vervollständigt. Man kühlt ab, verdünnt mit 0,6 ml W., kühlt wieder u. läßt unter Eiskühlung vorsichtig 0,3 ml 50%ig. NaOH zufließen, so daß sich die Phasen nicht mischen. Dann setzt man den Stopfen mit der frisch beschickten Absorptionsvorr. auf u. mischt anschließend durch Drehen u. Wenden die beiden fl. Phasen, so daß die innere Glaswandung vollständig mit der alkal. Fl. benetzt wird. Danach läßt man das Glas in horizontaler Lage über Nacht liegen. Den  $\text{NH}_3$ -Geh. der Absorptionslsg. titriert man mit einer starken Säure entweder gegen einen Bromkresolgrün-Methylrot-Mischindicator oder genauer elektrometr. mittels einer Chinhydronelektrode. Der Endpunkt liegt zwischen  $\text{pH}$  4,3—4,7. Eine einfache hahnlose Mikrobürette u. ein leicht herstellbarer Titrationsstand werden beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 917—21. 15/11. 1942. Los Angeles, Calif., Labor. of Georges Pinnes, M. D.) UMLAND. 5352

George W. Irving jr., Thomas D. Fontaine und Carolyn S. Samuels, *Die Einwirkung von Ammoniak bei der volumetrischen Bestimmung von Amino-Stickstoff in der Apparatur nach Van Slyke*. Bei der volumetr. Amino-N-Best. nach VAN SLYKE ist der Einfl. von  $\text{NH}_3$  (I), selbst wenn dieses in n. Grenzen vorhanden ist, meßbar u. beträchtlich. Die zur Rk. kommende Menge an I ist von seiner Anfangskonz. u. von der Art der zu bestimmenden Aminoverb. unabhängig, dagegen von der Länge der Vers.-Dauer u. dem Bau des Apparates. Bei Ggw. von KJ während der Rk. ist die Rk.-Menge von I herabgesetzt. Es erscheint notwendig, für alle Apparate u. alle Bestimmungen einen Korrekturfaktor für I zu ermitteln, um richtige Amino-N-Werte zu erhalten. Es werden zahlreiche Beispiele mitgeteilt. (Arch. Biochemistry 4. 347—59. 1944. New Orleans, La., U.S. Dep. of Agricult., Reg. Res. Lab.) BAERTICH. 5352

J. Sandkuhle, Paul L. Kirk und Burris Cunningham, *Quantitative Tropfenanalyse*. 17. Mitt. *Gasometrische Bestimmung des Aminostickstoffs*. (15. vgl. C. 1941. II. 2712.) Es wird eine Modifikation der VAN SLYKE-Meth. zur Best. von Amino-N beschrieben, die für Mikrogramm-Mengen geeignet ist. Nach dem angegebenen Verf. ist es möglich, weniger als 0,5  $\gamma$  N zu bestimmen. Die Genauigkeit der Meth.



ist dabei den üblichen Verff. der Mikro- u. Makrogasanalyse ebenbürtig. (J. biol. Chemistry 146. 427—32. Dez. 1942. Berkeley, Calif., Univ., Med. School, Div. of Biochem.) HEYNS. 5352

**Fritz Lieben und Yen Chin Loo**, *Die Stickstoffentwicklung aus freien Amino-gruppen der Proteine in der Apparatur nach van Slyke*. Die durch Einw. von  $\text{HNO}_2$  auf Proteine hervorgerufene N-Entw. wird über einen längeren Zeitraum beobachtet. Während die  $\alpha$ -Aminogruppen bereits nach 5 Min. quantitativ reagiert haben, ist die N-Entw. der  $\epsilon$ -Aminogruppe des Lysins erst nach 30 Min. beendet. Hieraus läßt sich eine quantitative Best. des Lysin-Geh. herleiten. Es wird stets eine zu große Menge gefunden, was durch ein Korrekturglied bei der Berechnung der Analyse berücksichtigt werden muß. Durch Vgl. des entwickelten N in Abhängigkeit von der Zeit bei verschied. Proteinen wird abgeleitet, daß die durch das Korrekturglied zu berücksichtigende Menge N aus dem Arginin-Geh. der Substanz stammt. (J. biol. Chemistry 145. 223—28. Sept. 1942. St. Louis, Washington Univ., School of Med., Dep. of Surgery.) HEYNS. 5352

**David G. Doherty und Clyde L. Ogg**, *Abgeänderter Amino-Stickstoff-Apparat für unlösliche Proteine*. Es wird ein App. zur Serienbest. von Amino-N in unlösl. Proteinen beschrieben. Eine Hilfs-Rk.-Kammer wird mit dem manometr. App. nach VAN SLYKE kombiniert. Der App. gestattet die Verwendung großer Proben festen Materials, Entfernung des entwickelten Gases in bestimmten Intervallen u. leichte Reinigung der Kammer. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 751—53. 15/12. 1943. Philadelphia, Pa., Eastern Reg. Res. Lab.) PH. FRESSENIUS. 5352

**M. P. Matuszak und D. R. Brown**, *Thoriumnitratitration von Fluorid*. Mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung von Fluor und Schwefel in Kohlenwasserstoffen. Die bes. Bedingungen der Titration von  $\text{F}^-$  mit  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  sowie die erforderliche App. zur Verbrennung organ. Substanz werden beschrieben. Als Indicator dient Nalizerinsulfonat. S wird als Differenz aus den Gesamtsäureäquivalenten u. der F-Titration errechnet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 100—06. Febr. 1945. Bartlesville, Okla., Phillips Petroleum Comp.) PH. FRESSENIUS. 5352

**A. Lespagnol, R. Merville und Crowy**, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Wismut*. Man red. die Bi-Verbb., bes. organ. Verbb., mit  $\text{HCHO}$  in alkal. Lsg., trennt das metall. Bi durch Zentrifugieren ab, behandelt es in konz.  $\text{HCl}$  mit J u. titriert den J-Überschuß mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zurück. Beleganalysen beweisen die Brauchbarkeit des Verfahrens. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 543—44. Nov./Dez. 1944.) WESLY. 5352

**Kalman Marcali und William Rieman III**, *Halbmikrobestimmung der Verseifungszahl*. Der von KETCHUM (C. 1947. 624.) gegen die von Vf. veröffentlichte Meth. (C. 1947. 411.) erhobene Einwand, daß die Meth. beschränkt sei auf in A. leicht lösl. u. leicht verseifbare Prodd., besteht nicht zu Recht, da die Meth. an 11 Ölen, von denen nur Ricinusöl in A. leicht lösl. ist, erprobt wurde. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 460. Juli 1946. New Brunswick, N. J., Rutgers Univ.) H. P. FIEDLER. 5358

**Donald Ketchum**, *Halbmikrobestimmung der Verseifungszahl*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Zusammenhang mit dem vorst. Ref. gemachten Bemerkung weist Vf. darauf hin, daß der Ausdruck „leicht lösl.“ vielleicht nicht ganz korrekt sei, wengliche die Tatsache, daß die von MARCALI u. RIEMAN III empfohlene Vorschrift infolge ihrer Löslichkeitsgrenzen nur beschränkt anwendbar ist, nicht abgeleugnet werden kann, was bes. dadurch bewiesen wird, daß Ketone, die nach des Vf. Meth. einwandfrei bestimmt werden, aus den besagten Gründen nach der von MARCALI u. RIEMAN III-Meth. nicht analysiert werden können. Werden diese Ketone mit nur dem 20fachen Gew.-Anteil an alkohol. Kali gemischt, erfolgt keine Ringöffnung. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 460. Juli 1946. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Comp.) H. P. FIEDLER. 5358

**P. L. Gordon, M. A. Gildon und F. L. Rubin**, *Ersatz von Benzol bei der Bestimmung von Säurezahlen*. Bei der Best. von Säurezahlen in Ölen, Harzen u. Lacken nach den A.S.T.M.-Standard-Methoden wird das in Gemisch mit A. als Lösungsm. dienende Bzl. durch Solvesso Nr. 1 (I) ersetzt. I wird in Gemisch mit A. 50:50 oder 66,6:33,3 verwendet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 765. 15/12. 1943. Brooklyn, N. Y., Capitol Paint & Varnish Works, Inc.) PH. FRESSENIUS. 5358

**E. P. White**, *Thiosulfatwäsche bei der Mikrobestimmung von Alkoxygruppen*. Bei der quantitativen Best. von Alkoxygruppen (I) in der App. von PREGL oder von I u. Alkimidogruppen in der App. nach FRIEDRICH fand Vf., daß bei Verwen-

dung von Thiosulfat als Waschl. zu niedrige Methoxy (II)- bzw. Methylimidowerte erhalten wurden, während die Werte für die Äthoxygruppen (III) richtig waren. Vf. diskutiert die Ursachen hierfür u. baut auf den Befunden eine Meth. zur Unterscheidung von II u. III auf, indem bei Verwendung von 0,5%ig. Carbonatlsg. II u. III vollständig, bei Verwendung von 5%ig. Thiosulfatlsg. jedoch nur III vollständig u. II nur zu 50—70% erfaßt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 207—08. März 1944. Wellington, New Zealand, Dep. of Agric., Animal Res. Div.)

GERHARD GÜNTHER. 5364

**Joseph F. Alicino**, *Mikrobestimmung der Formylgruppe*. Die Formylgruppe wird entsprechend der ELEK-HARTE-Meth. zur Mikrobest. der Acetylgruppe [1936] bestimmt. Die Titration der freien Ameisensäure erfolgt mit 0,01 n Br-Lsg. bei jodometr. Rücktitration des Br-Überschusses. Ist Essigsäure gleichzeitig vorhanden, muß eine Gesamtsäuretitration stattfinden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 764. 15/12. 1943. New Brunswick, N. J., Squibb Inst. for Med. Res.)

PH. FRESSENIUS. 5364

**John Mitchell jr., D. M. Smith und Florence S. Money**, *Semimikroverseifung von Estern*. Ausführungen an Hand des Schrifttums über die Arbeitsweise zur Esterverseifung für analyt. Zwecke im Halbmikroausmaß; Entw. einer Meth., bei der die Verseifung der Ester mit alkoh. 2 n NaOH (80 g NaOH + 100 ml dest. W., mit Methanol auf 1 Liter aufgefüllt) im geschlossenen Syst. bei 60° im Wasserbad (30 Min.) durchgeführt wird; Zurücktitration mit 0,2 n HCl unter Benutzung einer Spezialmikrobürette (s. Orig.); Beleganalysen. Im Falle der Ggw. von Alkylseitenketten in  $\alpha$ -Stellung der Ester tritt ster. Hinderung auf; die unvollständige Hydrolyse wird in diesen Fällen durch Erhöhung der Temp. auf 100° (2 Std. Verseifung) vollständig bei Äthyläthylmalonat u. Äthyl-2-methylbutanat, von 67,3 auf 95% erhöht bei Methyl-2-methylpentanat. Beleganalysen bei Zimmertemp. (30 Min.) für den Befund, daß zur vollständigen Verseifung die angegebene wss.-alkoh. NaOH-Lsg. erforderlich ist; bei einer solchen mit 90% Methanol bleibt der Vorgang partiell. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 410—12. 21/6. 1944. Wilmington, Del., E. J. du Pont de Nemours & Co., Inc., Anemonia Dep.)

TÄUFEL. 5364

**G. W. Nederbragt und J. J. de Jong**, *Die Trennung von langkettigen und geraden Molekülen durch Adsorption*. Vff. lassen bin. Gemische gesätt. KW-stoffe (Paraffine u. Naphthene, gelöst in Pentan) durch eine Säule laufen, die mit „Floridin“, einer Erde mit Attapulgit-Struktur, gefüllt ist. Das Filtrat wurde in kleinen Fraktionen gesammelt, das Pentan abdest. u. jeweils Gewichtsmenge u. Refraktionsindex bestimmt. Dabei zeigt sich, daß zuerst die Naphthene die Säule passieren u. die Kettenparaffine so viel länger zurückgehalten werden, daß vollständige Trennungen erreicht werden. Angestellte Röntgenunters. bestätigten, daß die verwendeten Erden Attapulgit-Struktur besitzen, deren Kristalle Kanäle mit einem Durchmesser von 4·6,5 Å enthalten. Die Trennwrkg. könnte dadurch erklärt werden, daß die Kanäle unverzweigte Paraffinketten aufnehmen, aber keine Naphthenringe. Vff. weisen darauf hin, daß auch Erden, die eine andere (z. B. Montmorillonit-) Struktur aufweisen, ähnliche Trennungen ermöglichen. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 831—34. Okt./Nov. 1946. Amsterdam-N., N. V. De Bataafsche Petroleum Mij.)

SCHMIDPETER. G 510

**Aaron E. Markham**, *Bestimmung nichtkondensierbarer Anteile in Gas*. Beschreibung einer bei der Luftgeh.-Best. in Freon 12 (CHClF<sub>2</sub>) bewährten Apparatur. Aus dem Vol. des kondensierten u. dem des nichtkondensierten Anteils, sowie dem Dampfdruck u. der D. des Kondensates wird der Anteil an Nichtkondensierbarem ermittelt. Erörterungen über Genauigkeit u. Fehlerursachen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 681—82. Nov. 1944. York, Pa., York Corp., Res. Dep.)

ECKHARD. G 510

**Alfred W. Francis**, *Analyse von Butan-Isobutan-Mischungen*. Zur Best. von Isobutan in Butan bzw. invers schlägt Vf. die Meth. der Beobachtung der krit. Lsg.-Temp. mit *o*-Nitrotoluol (I) vor. Diese Temp. (12,5° für Butan; 32,8° für Isobutan) geht linear mit dem Isobutan/Butan-Verhältnis. — Statt I kann auch Acetophenon, *o*-Chloranilin, Kresol, Eugenol, Nitrobenzol u. Anilin verwendet werden. Der Einfl. höherer u. niedriger Paraffin-KW-stoffe auf diese Best. wird diskutiert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 447—48. Juli 1943. Paulsboro, N. J., Socony-Vacuum Oil Co., Inc.)

MOSLÉ. G 510

**Ernest Solomon**, *Analyse von *n*-Butan-Isobutan-Gemischen auf Grund der Dichte*. In Ergänzung zu einer von LEIGHTON u. HELDMAN (C. 1946. II. 2078) angegebenen



Meth. wird eine App. zur Best. von n-Butan-Isobutan-Gemischen beschrieben. Die Probe wird im innersten Teil eines dreiwandigen DEWAR-Gefäßes kondensiert. Durch fl. Propan, das sich in der Zwischenkammer befindet u. dessen Temp. durch Veränderung des Druckes geregelt wird, wird das Butangemisch auf eine Temp. gebracht, bei der ein kleiner Schwimmer in der Probe gerade schwebend bleibt. Die Abhängigkeit der D. der Probe von der Isobutankonz. u. der Temp. (thermoelektr. gemessen) wird durch Eicheln mit bekannten Mischungen ermittelt. Abweichungen  $\pm 1\%$ . Zeitbedarf 15—20 Minuten. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 348. 19/5. 1944. Jersey City, N. J., M. W. Kellogg Co.) PAVEL. G 510

Bassett Ferguson jr. und Mark D. Snyder, *Turbidimetrische Bestimmung polymerisierter Kohlenwasserstoffe in Lösung*. Zur Best. des Polymeren-Geh. in polymerisierbaren ungesätt. KW-stoffen werden durch Versetzen der Substanz mit Methanol oder Ligroin die polymeren Anteile ausgefällt u. gegen eine Vgl.-Lsg. turbidimetr. bestimmt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 135. 15/2. 1942. Chester, Pa., Ugte Sales Corp.) MOISAR. G 520

Bartlett T. Dewey und Norman F. Witt, *Identifizierung von Alkoholen mittels der optischen Eigenschaften der Carbanilsäureester*. Opt. Daten von weiteren 23 Carbanilsäureestern, dargestellt aus Phenylisocyanat u. Alkoholen (vgl. C. 1942. I. 1407.) werden mitgeteilt u. ihre Verwendung zum Nachw. (auch in bin. Gemischen von Alkoholen) besprochen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 648. 15/8. 1942. Boulder, Co., Univ.) BLUMRICH. G 550

W. A. Bayly, *Die Bestimmung von Alkoholen durch Oxydation*. In Anlehnung an oxydimetr. Best.-Methoden für Alkohole, wie sie von AGULHON u. später von CRAVEN entwickelt wurden, beschreibt Vf. ein verbessertes Verf. zur Alkohol-Best.: 5 ml der verd. Alkohollsg. (höchstens 0,6 %ig.) werden mit 25 ml einer 0,2 n Lsg. von K-Dichromat in 49,27 %ig.  $H_2SO_4$  bei Zimmer-Temp. zur Rk. gebracht. Nach 10 Min. wird mit 250 ml W. verd. u. nach Zugabe von 100 ml 2 %ig. NaJ-Lsg. das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Thiosulfat-Lsg. titriert. Aus der Differenz gegen einen Leervers. wird das Oxydationsäquivalent ermittelt u. die Alkoholmenge errechnet. Verschied. Einfll. auf die Rk. wie Säure-Konz., Temp., Ggw. von Methanol u. Aceton werden diskutiert. (Soc. chem. Ind. Victoria [Proc.] 40. 267—74. April/Mai 1940.) PAVEL. G 550

C. Péaud Lenoël, *Mikrobestimmung von Methanol in alkoholhaltigen Flüssigkeitsgemischen*. Nach Herst. einer angereicherten  $CH_3OH$  (I)-Lsg. (ca. 1 %ig.) durch 1—2 mal fraktionierte Dest. in einer ROBERT-Kolonne wird I durch wss.  $Na_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$  bei  $< 15^\circ$  zu  $CO_2$  u. W. oxydiert, nach Zusatz von MOHR'schem Salz zur Entfernung von überschüssigem Oxydans das gebildete  $CO_2$  durch Erhitzen u. mittels  $CO_2$ -freier Luft über einen Rückflußkühler in carbonatfreie 2 n KOH geleitet u. das absorbierte  $CO_2$  bestimmt. Vorhandener A. wird nur zu 1 % in  $CO_2$  übergeführt. Ameisensäure, Formaldehyd u. Aceton stören, da sie unter den Versuchsbedingungen ebenfalls  $CO_2$  geben. Die Meth. erlaubt die Best. sehr kleiner Mengen I in Wein, Gäransätzen usw. Bei einem I-Geh. von 0,49—4,88% betrug der Fehler 1—4%. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 868—73. Okt./Dez. 1946.) K. MAIER. G 560

Frank M. Biffen und Foster Dee Snell, *Analyse von Äthanol auf kleinere Mengen von Estern und Aldehyden*. Für die Best. von Ester-Gehh. um  $1-5 \cdot 10^{-3}\%$  u. Aldehyd-Gehh. um  $10^{-4}\%$  in A. werden Verf. angegeben. Zur Best. des Estergeh. durch Verseifung u. Titration des verbrauchten Alkalis ist die Benutzung alkaliresistenter Gläser oder von Silbergefäßen unumgänglich. Zur Best. des Aldehyd-Geh. mittels SCHIFF'schem Reagens wird doppelt dest. Methanol als Solvens vorgeschlagen, da A. nur schwer aldehydfrei zu erhalten ist. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 577. 15/9. 1943. Brooklyn, N. Y., Foster D. Snell, Inc.) PAVEL. G 560

F. Schoofs und H. Lecoq, *Analytische Untersuchungen an einem verunreinigten Amylalkohol*. Eine als „Amylalkohol aus Wacholderschnaps“ gekennzeichnete u. mehrere Jahre aufbewahrte Probe gab typische Rkk. auf oxydierende Substanzen, Peroxyde oder  $H_2O_2$ : Gelbfärbung beim Versetzen mit KJ-Lsg., oder saurer  $Ti(SO_4)_2$ -Lsg., Bldg. von  $CrO_3$  mit saurer  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg., Rotbraunfärbung bei Zusatz von schwefelsaurer  $HVO_3$ -Lsg. unter Bldg. von Peroxyvanadat, Rotfärbung beim Versetzen mit  $KSCN$  u.  $FeSO_4$ , Rotfärbung bei der von TIKKANEN (vgl. C. 1927. II. 1496.) vorgeschlagenen Rk. zur Prüfung auf Peroxyde in Ae. mit Phenolphthalein u. Cu-Salzen u. Überführung von  $PbS$  in  $PbSO_4$  in der amyalkohol. Lösung. — Die

durch fraktionierte Dest. bei 92—93° erhaltenen Anteile zeigten auf Grund einer Zers. der oxydierenden Bestandteile bei der Dest. schwächer oxydierende Wrkg.;  $p_H$  2,84—3,12; der Hauptanteil dest. bei 131—136°;  $D_{15}^{20}$  0,8193;  $n_D^{20}$  1,4089;  $p_H$  6,54. Im Destillat von 136—138° waren Fuselöle enthalten. Der Alkohol zeigte eine schwache Rechtsdrehung im polarisierten Licht, während durch Gärung entstandener Amylalkohol eher eine Linksdrehung aufweist. Vff. errechneten auf Grund der Rk. mit 1/10 n NaOH 14,755 g Amylacetat in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol. Es handelte sich bei dem lange aufbewahrten Alkohol sicher um eine Autoxydation der in ihm enthaltenen Äther unter Bldg. von Peroxyden, was ja auch beim Ae. beobachtet worden ist. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 13. 296—300. Aug./Okt. 1944. Liège, Univ., Inst. d. Pharm., Labor. de Chimie analyt. et toxicolog.) FAASS. G 560

**J. Deshusses**, *Volumetrische Bestimmung des Sorbits*. Die schwankende Ausbeute der Kondensation von Sorbit mit Benzaldehyd nach EVANS u. HOLL ist durch geringen Zusatz von Glycerin u. Kieselgur auf 90—95% gebracht worden. Bei unbekanntem Sorbitgeh. kann die Best. nur annäherungsweise an Hand verschied. Verss. ausgeführt werden. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 37. 396—407. 1946. Genf, Labor. cantonal.) GUDE. G 580

**J. B. Polya**, *Neue Reaktionen des 2,2'-Dichlordiäthylsulfids*. Filtrierpapier, das mit einer 2%ig. wss. Lsg. von Kupfersulfat oder besser mit einer gesätt. alkoh. Lsg. von Kupferniträt, die 1—2% Glykol oder Glycerin enthält, getränkt ist, wird getrocknet als Testpapier verwendet. Handelsübliches Glykol, das Triäthanolaminphosphat enthält, erzeugt einen blauen Ring. *Thiodiglykol* ruft einen leuchtendgrünen Fleck mit sehr ausgeprägter grüner Begrenzung in 0,1—0,4 mg-Mengen hervor. HCl gibt einen schwachgelben Fleck. *2,2'-Dichlordiäthylsulfid* liefert im Gemisch mit HCl einen dunkelbraunen Fleck mit violettwerdender Mitte in 0,2 mg-Mengen hervor. Vorschrift für Best. kleinerer Mengen nach Extraktion bzw. Hydrolyse (vgl. Original). (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 360. 15/5. 1943. Melbourne, Mendelsohn & Co.) OFFE. G 600

**D. Marković**, *Zum mikrochemischen Nachweis von Aldehyden und Ketonen*. Ein von OPFER—SCHAUM (vgl. C. 1944. II. 456.) angegebenes Mikroverf. zum Nachw. flüchtiger Aldehyde u. Ketone wird auf den Nachw. von Diacetyl, Acetophenon, Bourbonal, Isobutyraldehyd u. Crotonaldehyd ausgedehnt. Als Reagens dient p-Nitrophenylhydrazin in essigsaurer Lsg. als Hängetrophen über dem zu untersuchenden Stoff. Die erhaltenen p-Nitrophenylhydrazone werden durch ihre eutekt. Temp. mit dem überschüssigen Reagens oder dem aus diesem durch Behandeln mit einer Aceton-Wassermischung erhaltenen Acetonhydrazon gekennzeichnet. Man erreicht größte Genauigkeit, wenn man in der gleichen Weise das Hydrazongemisch aus einer Vergleichsprobe herstellt u. mit dem aus der unbekanntenen Probe erhaltenen Hydrazongemisch vermischt. Ist der Aldehyd oder das Keton in der unbekanntenen Probe mit der Vergleichsprobe ident., so zeigt die Mischung eine unverändert eutekt. Temp.; anderenfalls wird diese deutlich erniedrigt. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 32. 6—10. 1944. Innsbruck, Univ., Pharmakognost. Inst.) WESLY. G 650

**Guido Dall'Acqua**, *Abspaltung von Formaldehyd aus organischen Verbindungen*. Der Nachw. des CH<sub>2</sub>O wurde mit Hilfe von *Chromotropsäure* (1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure) (I) durch Verwendung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> empfindlicher gestaltet. 1,6 cm<sup>3</sup> einer Lsg. von 15 mg l in 60 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fügt man unter Rühren u. Kühlen zu 1,1 cm<sup>3</sup> der zu prüfenden Lsg. u. erhitzt anschließend 20 Min. im sd. Wasserbad. Empfindlichkeit 0,25  $\gamma$ /cm<sup>3</sup>. Auf Grund dieser Rk. enthalten die Destillate wss. Lsgg. von *Milchsäure* (aus reinem Ca-Salz bereitet) 0,2, *Malonsäure* 0,3, *Weinsäure* 0,1, *Gluconsäure* 0,2, *Lactose* 0,1, *Maltose* 0,6, *Rohrzucker* 0,1, *Glycerin* 0,25, *Mannit* 0,4, *Glucose* 0,2, *Fructose* 0,25  $\gamma$  CH<sub>2</sub>O/cm<sup>3</sup>. Mandelsäure gab keinen CH<sub>2</sub>O. Durch Zusatz von Mineralsäuren wird die CH<sub>2</sub>O-Abspaltung beträchtlich verstärkt. (Chim. e Ind. [Milano] 26. 10. Jan./Febr. 1944. Treviso, Lab. Chim. Provinciale.) OHLE. G 670

**I. Manta und C. Sandru**, *Bemerkungen zur Formolbestimmung*. Vff. stellen fest, daß die Best. des Formols durch Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. die jodometr. Meth. für Konz. < 28% übereinstimmende Werte liefern. Oberhalb dieser Grenze fallen die Ergebnisse nach der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Meth. zu niedrig aus. Es wird auf die Notwendigkeit hingewiesen, die Formol-Lsgg. vor der Best. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu verdünnen. Die genauen Arbeitsbedingungen werden festgelegt. (Rev. științ. „V. Adamachi“ 32. 135—36. 1946. Sep. Cluj, Fac. de Medicină, Inst. Chimie Biologică.) H. ROTH/Cluj. G 670



**Gerald C. Whitnack und Ross W. Moshier**, *Bestimmung von Formaldehyd in Gegenwart von Acrolein und anderen Aldehyden mit der polarographischen Methode.* Vff. bestimmen **Formaldehyd (I)** polarograph. in Ggw. von **Acrolein (II)** u. **Acetaldehyd (III)** in Lsgg., die 0,1 n an LiOH u. 0,01 mol. an LiCl sind u. einen Maximum-inhibitor (1 ml 0,2% ig. alkoh. Methylrot-Lsg. u. 1,5 ml 0,02% ig. alkoh. Bromkresolgrün-Lsg. pro Liter) enthalten, bei konstanter Temp. u. konstantem  $p_H$  (12,9) u. ohne daß gelöstes  $O_2$  entfernt werden muß. Die I-Welle erscheint bei ca. —1,50 bis —1,65 Volt vor II u. III. Genauigkeit der Meth.  $\pm 2\%$ . Die Bestimmbarkeit von I wird durch die II- u. III-Konz. begrenzt. Bei 6 mg I dürfen nur 0,75 mg II, bei 1,2 mg I jedoch 2,2 mg II u. bis zu 2,74 mg III anwesend sein. Propionaldehyd überlappt zwar die I-Welle nicht, verursacht aber zu niedrige Resultate, wenn die Probe nicht sofort analysiert wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 496—98. 19/8. 1944. Dayton, Ohio, Monsanto Chem. Co., Central Res. Dep.) PRCHAL. G670

**Heikki Suomalainen und Evi Arhimo**, *Ein Beitrag zur Bestimmung der niederen Fettsäuren nach der Halbdestillationsmethode.* Best. des Halbdestillationswertes verd. Lsgg. von Ameisensäure (I), Essigsäure (II), Propionsäure (III) u. Buttersäure (IV) nach KONOZALOW [1881] u. WIEGNER u. MAGASANIK [1919]. Bei I u. II, deren Halbdestillationswert kleiner als 50% ist, steigt in verd. Lsgg. das Verhältnis der Mol.-Menge des Säuredampfes zu demjenigen des Wasserdampfes mit zunehmender Konz. der Lsgg. an. Bei III u. IV, deren Halbdestillationswert über 50% liegt, nur bis zu einer bestimmten Konz., bei III bis 0,2 n u. bei IV bis 0,04 n, um dann wieder abzusinken. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 37. 173—78. 1946. Helsinki, Biochem. Abt. des Alkoholuntersuchungs-Labor.)

HEINRICH HERMANN. G810

**Jonathan W. Williams, William T. Rainey jr. und Robert S. Leopold**, *Identifizierung von Amiden durch ihre Quecksilberderivate.* Es werden nach den Methoden von DESSAIGNES, sowie von MANN u. SAUNDERS Hg-Derivv. von aliph. u. aromat. Amiden dargestellt u. ihre FF. bestimmt. Isovaleriansäureamid u. Stearinsäureamid lassen sich wegen Zers. bei der Darst.-Temp. nicht darstellen, m-Anisamid u. Benzolsulfonamid konnten nicht analys. rein erhalten werden.

Versuche: *Meth.* 1: 3 Teile Amid werden mit 1 Teil HgO bis zum F. des Amids erhitzt, bis alles HgO verbraucht ist. Es wird weiter HgO zugefügt, bis keine Rk. mehr stattfindet. Die Schmelze wird mit sd. A. aufgenommen, mit kaltem A. gefiltert u. gewaschen. Die aliph. Derivv. sind in kaltem A. lösl., während einige aromat. in sd. A. gänzlich unlösl. sind. — *Meth.* 2: für in sd. A. lösl., in kaltem A. aber schwer lösl. Derivv.: 5 g HgO werden mit 4 g Amid in 50 ml 93% A. 1 Std. am Rückfluß erhitzt, heiß gefiltert, die Lsg. in Eis gestellt, die ausfallenden Krist. abgeseigt u. gereinigt. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1738—39. Juli 1942. Chapel, Ill., N. C., Univ. of North Carolina, Venable Chem. Labor.) ENDRASS. G810

**Vincent P. Calkins**, *Mikrobestimmung von Glykol- und Oxalsäure.* Glykolsäure (I) in 2 n  $H_2SO_4$  wird auf Grund der von EEGRIWE [1932] angegebenen Rk. mit 2,7-Dioxynaphthalin in Mengen von nicht mehr als 100  $\mu$ /ml quantitativ spektrophotometr. bestimmt. Die Absorptionsmessung erfolgt bei 530  $m\mu$ . Die Rk. kann auch zur Best. von Oxalsäure (II) dienen, da diese mit Mg-Pulver zu I red. werden kann. Das Verf. ist auch auf Glyoxylsäure anwendbar. I scheint als Zwischenprod. bei der Oxydation von Ascorbinsäure zu II aufzutreten. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 762—63. 15/12. 1943. Iowa City, State Univ. of Iowa, Biochem. Lab.) PH. FRESINIUS. G850

**Leon C. Chesley**, *Eine Methode zur Bestimmung von Thioharnstoff.* Mittels einer photoelektr. Meth. lassen sich Konz. von 0,4 bis 4 mg/100  $cm^3$  an Thioharnstoff bestimmen. Die im photoelektr. EVELYN-Colorimeter mit Filter 600 oder 620  $m\mu$  abzulesende Farbintensität wird mit GROTES Reagens in einer Verdünnung 1:20 in Phosphat-Puffer erzeugt. Das Reagens wird erhalten durch Umsetzung von Na-Nitroferriocyanid u. Hydroxylaminhydrochlorid u. Zugabe von Br sowie Phenol. Die Fehler liegen unter 2%. Sulfonamide stören die Rk. nicht. (J. biol. Chemistry 152. 571—78. März 1944. Jersey City, Maternity Hosp.) BAERTICH. G880

**Reuben G. Jones**, *Reinigung und gravimetrische Bestimmung von 1-Diäthylamino-4-aminopentan.* Zur Reinigung von Handelspräpp. u. zur gravimetr. Best. von 1-Diäthylamino-4-aminopentan (I) (Kp.<sub>753</sub> 200—200,5°;  $n_D^{20}$  1,4403, Temperaturkoeff. 0,00045/Grad;  $D_4^{20}$  0,819) eignet sich die Umsetzung mit  $CS_2$  zum sehr stabilen u. unlösl. I-Dithiocarbamat (II). Wasserfreies II erhält man mit  $CS_2$  in absol. alkoholfreiem Äther. In Ggw. von W. oder bei Behandlung der vorst. oder nachst. Verb. erhält man das II-Hemihydrat (III),  $C_{10}H_{22}N_2S_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  (Löslichkeit bei 30°

1,175 g/100 ml W., 0,048 g/100 ml A., sehr schwer lösl. in Aceton [IV], Ae., CS<sub>2</sub> u. Bzl., lösl. in wss. Alkali), mit absol. A. als Lösungsm. das II-*Hemialkoholat*, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> · ½C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Alle 3 Derivv. schm. bei 136—138° (Zers.). — Zur Reinigung rührt man I unter Kühlung in überschüssigen CS<sub>2</sub> in 3fachem Vol. 95%ig. A. oder IV + 5—10% W. ein, filtriert, wäscht mit IV, zers. mit konz. HCl u. macht I aus dem Hydrochlorid wieder frei. Mit CS<sub>2</sub> bilden auch NH<sub>3</sub>, Piperidin, Äthylendiamin, N,N-Diäthyläthylendiamin, 2,3-Diaminobutan, 1-Diäthylamino-3-aminopropan, -4-aminobutan u. -5-aminopentan, Putrescin u. Cadaverin schwerlösl. Derivate. In den untersuchten Handelspräpp. wurden diese störenden Amine aber nicht beobachtet. Keinen Nd. mit CS<sub>2</sub> geben aliph. Monoamine, wie z. B. Methyl-, Äthyl-, Diäthyl- u. Äthanolamin u. tert. Amine. — Zur gravimetr. Best. löst man 1 g-Proben in 20 ml IV u. 0,75 ml W., versetzt mit 10 ml 15 Vol.-%ig. CS<sub>2</sub>-Lsg. in IV, rührt 1 Min., gibt nach 30 Min. 25 ml IV zu, dekantiert nach weiteren 30 Min. 2mal mit 10—15 ml IV, filtriert, trocknet ca. 5—8 Std. bei 5—10 mm Druck über CaCl<sub>2</sub> bis zur Gewichtskonstanz u. wiegt als III. Testanalysen von I in Ggw. von β-Diäthylaminoäthanol, 1-Diäthylaminopentanon-(4) u. pentanol-(4) gaben so lange befriedigende Werte, als I nicht wesentlich im Unterschuß war. Die beiden ersten Verbb. treten häufig in rohem I auf. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 431—32. Juli 1944. Indianapolis, Ind., Eli Lilly and Co.) PRCHAL. G 910

**A. D. Marenzi und C. E. Cardini**, *Die colorimetrische Bestimmung von Cholin* Die beschriebene Meth. beruht auf der Fällung des Cholins als Reineckat u. Best. des Chroms in dem Nd. auf colorimetr. Wege nach der Meth. von CAZENEUVE: Oxydation des Cr mittels alkal. Perhydrol zu Chromat u. Best. des Chromats durch Best. der Farbintensität der mit Diphenylcarbazid in saurer Lsg. entstehenden Farbe im PULFRICH-Photometer. Erfassungsgrenze: 15—100 γ Cholin in 1—3 cm<sup>3</sup>. (J. biol. Chemistry 147. 363—70. Febr. 1943. Buenos Aires, Argentina, Univ., Biochem. Labor. and Tucuman, Univ., Biochem. Labor.) FRETZDORFF. G 920

**Henry Tauber**, *Farbreaktionen auf gewisse Aminosäuren*. 21 biol. wichtige Aminosäuren wurden folgendermaßen untersucht: 10 mg der Aminosäure werden in einem Pyrex-Reagensglas erhitzt, bis eine gelbe oder braune Verfärbung eintritt u. nach dem Abkühlen mit 3 cm<sup>3</sup> A. 30 Sek. gekocht. Die Lsg. wird in 3 Teile geteilt u. jeder Teil mit 0,2 cm<sup>3</sup> 0,1 n NaOH bzw. 0,2 cm<sup>3</sup> 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzw. 0,2 cm<sup>3</sup> W. versetzt. DL-*Alanin*, DL-*Valin* u. DL-*Isoleucin* sublimieren u. bilden keine Chromogene; 12 weitere Aminosäuren bilden beim Erhitzen Zersetzungsprod. ohne Chromogeneigenschaften. *Phenylalanin* (I), *L-Tyrosin* (II), *L-Leucin* (III), *L-Histidin* (IV), *L-Tryptophan* (V) u. DL-*Threonin* (VI) bilden Chromogene. II, V u. VI werden beim Erhitzen rötlich-braun, ihre braune oder rötliche alkohol. Lsg. wird beim Zusatz von Alkali tiefer gefärbt u. hellt sich beim Zusatz der Säure auf. IV-*Hydrochlorid* wird beim Erhitzen hellbraun, die hellgelbe alkohol. Lsg. wird bei Alkalizusatz tief gelb u. beim Ansäuern fast farblos. I u. III werden beim Erhitzen gelb u. verhalten sich ähnlich IV. Die alkal.-alkohol. I-Lsg. zeigt grünlich-gelbe Fluorescenz. Die Isolierung des fluoreszierenden Pigments aus I ist beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 66. 310. Febr. 1944. Washington, U.S. Dep. of Agric.)

K. F. MÜLLER. G 950

**W. C. Hess und M. X. Sullivan**, *Die quantitative Bestimmung von Lanthionin*. Lanthionin (I) ergibt beim Kochen mit HJ Cystein (II). I kann auch in Mischungen mit Cystin u. Methionin genau best. werden. Anwesendes Cystin wird nach SULLIVANS Meth. ermittelt. Nach Hydrolyse mit HJ kann der gesamte II-Geh. best. werden. Aus der Differenz errechnet sich der II-Geh., der von I stammt. (J. biol. Chemistry 146. 15—18. Nov. 1942. Washington, Georgetown Univ., Chemo-Med. Res. Inst.)

HEYNS. G 950

**Howard S. Mason**, *Notiz über eine neue Farbreaktion des β-Chlorvinylchlorarsins*. *Silicagel* (5 g) wird mit der Lsg. von 50 mg *Ergosterin* in 15 cm<sup>3</sup> Chlf. (nach 1 Min. Kochen) behandelt, nach 5 Min. Stehen dekantiert u. auf Filterpapier getrocknet (schwach stahlgraue Färbung). Nach Einfüllen in Glasröhren von 4 mm Ø in 1 cm Länge (evakuiert u. bis zum Gebrauch abgeschmolzen) zeigt die Füllung beim Kontakt mit β-Chlorvinylchlorarsin violette (bei Spuren) bzw. tiefgrüne (bei größeren Mengen) Färbung (beim Durchströmen in Zonen), die mit NH<sub>3</sub> in orange verändert wird (nicht verfarbte Teile färben sich mit NH<sub>3</sub> strohgelb). (J. Amer. chem. Soc. 67. 2267—68. Dez. 1945. Bethesda, Maryland, U. S. Publ. Health Service, Div. of ind. Hyg., Dermat. Sect.)

F. J. MEYER. G 980

**M. Brun**, *Laboratoriumsnotiz über eine Herstellungsart von Cymolen*. Vf. findet, daß die von DESSEIGNE (C. 1935. II. 353) modifizierte Meth. nach MEYER u. BERN-



HAUER (Mh. Chem. 60. [1929.] 53, 721) sich vereinfachen läßt u. zu Ausbeuten von 80—82% an Cymol, bezogen auf Isopropanol, führt. Man verfährt folgendermaßen: In einem Kolben mit Rührer u. Rückflußkühler werden 1600 g Toluol u. 2600 g 78%ig.  $H_2SO_4$  gebracht, auf 70° erwärmt u. im Laufe einer Std. 460 g Isopropanol zugegeben. Nach 2std. Rühren bei der gleichen Temp. wird 1 Std. auf 100° erhitzt u. nach dem Abkühlen in Eiswasser gegossen. Nach Wäsche mit 10%ig.  $Na_2CO_3$ -Lsg. wird fraktioniert; Kp. 174—176°, D.<sup>15</sup> 0,870, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4959. — Auf gleiche Weise werden unter Änderung der Temp. mit guten Ausbeuten *Butylbenzol*, *Isobutylbenzol*, *Butyltoluol*, *Isobutyltoluol*, *Propylbenzol* u. *Isopropylbenzol* erhalten. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 452. April/Juni 1945.) ROTTER. G 1010

W. H. Ritchie und W. E. Hamer, *Die Analyse von Gemischen chlorierter Xylenole mit besonderer Berücksichtigung des Gehaltes an nicht chlorierten Phenolen*. Die Best. nicht chlorierter Phenole in Gemischen chlorierter Xylenole des Handels wird in ihren Einzelheiten beschrieben. Die Meth. beruht auf einer sorgfältigen Fraktionierung im Vakuum in einer hochwirksamen Kolonne (33 theoret. Böden), wobei ein Destillat, das die freien Phenole u. einige Monochlorphenole enthält, erhalten wird. Der Rückstand enthält die restlichen Mono-, die Dichlorphenole u. die höher chlorierten Phenole. Aus der Cl-Best. des Destillats ist der Geh. des Destillats u. damit der des Originalprod. an freien Phenolen berechenbar. Aus dieser Kenntnis läßt sich in Verbindung mit dem Cl-Geh. des Originalprod. der Dichlorphenolgeh. berechnen, wenn höher chlorierte Phenole nicht anwesend sind. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 247—49. Aug. 1944. Ruabon, North Wales, Monsanto Chemicals, Ltd.) K. F. MÜLLER. G 1060

Marcelle Schubert und Janet G. Dinkelspiel, *Untersuchung von Benzaldehyd. Verwendung von Hydroxylammoniumsulfat und wässrigem Natriumhydroxyd*. Durch Umsetzung von Benzaldehyd (I) mit einer vorher neutralisierten 1,25%ig. Lsg. von Hydroxylammoniumsulfat in 50%ig. Methanol wird eine dem Geh. an I äquivalente Menge  $H_2SO_4$  frei gemacht, die durch Titration mittels 0,1 n NaOH gegen Tetrabromphenolblau (0,1% in 50%ig. Methanol) als Indicator best. wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 154—55. 15/2. 313. 15/4. 1942. Newark, N. J., Benzol Products Co.) MOISAR. G 1120

Howard Nechamkin, *Feststellung einer Verunreinigung von Äthylvanillin mit Vanillin*. Zur Lsg. der über  $H_2SO_4$  getrockneten, aus einer Rohfraktion mit Ae. extrahierten Substanz in 95%ig. A. gibt man je 1 Tropfen von Reagens A u. B. Bei Ggw. von Vanillin entsteht eine ganz allmählich nach mehreren Std. verblassende Rotfärbung, Äthylvanillin ergibt eine rötliche, sehr rasch nach hellgelb sich ändernde Lösung. Reagens A: 2%ig. alkoh. KOH mit einem Überschub von  $NH_4SCN$ . Reagens B: 1 cm<sup>3</sup> einer 7%ig. wss. Lsg. von  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  + 4 cm<sup>3</sup> einer 3%ig. alkal. Lsg. von  $FeCl_3 \cdot 12H_2O$  + 5 cm<sup>3</sup> 95%ig. Alkohol. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 268—69. 15/4. 1943. Brooklyn, N. Y.) PH. FRESSENIUS. G 1140

Louis de Saint Rat und Janine Hatey, *Die Anwendung der selektiven Chromsäureoxydation auf die Bestimmung der Salicylsäure und Benzoesäure*. Die Meth. zur Best. von Essig-Benzoe- (I) u. Salicylsäure (II), (je 10—75 mg) beruht auf Best. der mit Wasserdampf dest. Gesamtsäuren (mindestens 1000 cm<sup>3</sup> Destillat) in einem Teil des Destillats (0,1 n NaOH, Phenolphthalein), Best. von II in einem aliquoten Teil durch selektive Oxydation mit n  $K_2Cr_2O_7$  in 40%ig.  $H_2SO_4$  (Gesamtkonz. der Mischung), Rücktitration von unverbrauchtem  $K_2Cr_2O_7$  (jodometr. oder mit MOHR'schem Salz), Best. von I + II durch Oxydation mit n  $K_2Cr_2O_7$  in 80%ig.  $H_2SO_4$  u. Rücktitration von  $K_2Cr_2O_7$ . Falls flüchtige oxydierbare Substanzen anwesend sind, werden sie zuerst durch Wasserdampfdest. der alkal. Lsg. entfernt. Zur Vermeidung unnötig großer  $H_2SO_4$ -Mengen bei der Oxydation dampft man die neutralisierten Lsgg. zunächst im Vakuum ein, nimmt den Rückstand in 2—3 cm<sup>3</sup> W. auf, setzt 2 cm<sup>3</sup> n  $K_2Cr_2O_7$  u. die entsprechende Menge  $H_2SO_4$  zu, taucht genau 15 Min. in ein sd. Wasserbad, kühlt, gibt 10 cm<sup>3</sup> dest. W. u. titriert überschüssiges  $K_2Cr_2O_7$  zurück; Leerwert mit 100 cm<sup>3</sup> W. anstelle des Destillats. In 40%ig.  $H_2SO_4$  verläuft die II-Oxydation bei 15 Min. langem Erhitzen zu 97,9%, in 80%ig. zu 98%, die von I in 40%ig.  $H_2SO_4$  zu 2%, in 80%ig. zu 97,9%. (Ann. pharm. franc. 3. 166 bis 171. Juli/Dez. 1945. Paris, Fac. des Sciences, Labor. de Chim. biol.) K. MAIER. G 1250

Francisco Hernandez Gutiérrez, *Die analytischen Methoden in der Bestimmung der Löslichkeitskoeffizienten. Löslichkeit der Salicylsäure in Wasser*. Nach einem vom Vf. ausgearbeiteten bes. Verf. wurden bei den nachgenannten Temp. die

Löslichkeiten für Salicylsäure ermittelt: 17, 25, 50, 60, 75, 90, 95 u. 100°; 2,10, 2,25, 6,85, 10,07, 19,35, 39,97, 53,40 u. 76,60 g in 1000 cm<sup>3</sup> Wasser. (Afinidad [3] 23. 325—27. Jan./Febr. 1946.) FÖRSTER. G 1250

Karl H. Beyer, *Die Farbreaktionen sympathomimetischer Amine mit Diazoniumverbindungen.* Zur Identifizierung einer Anzahl sympathomimet. Amine in *in vivo*-Testen wird die Beziehung zwischen der Struktur der Diazoniumverb. von o-Chlor-p-nitroanilin (I), Sulfanilsäure (II), m-Nitroanilin (III), p-Nitroanilin (IV) u. p-Toluidin (V), sowie die Färbungen der Kupplungsprodd. mit den Aminen spektroskop. ermittelt. Als prim. Amine ohne OH-Gruppe im Ring werden Benzylamin,  $\beta$ -Phenyläthylamin,  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -oxyäthylamin,  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -phenyläthylamin,  $\beta$ -Phenyl-n-propylamin,  $\beta$ -Phenylisopropylamin (Amphetamin),  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -oxyisopropylamin (Propadrin),  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -methylisopropylamin,  $\beta$ -[o-Methylphenyl]-,  $\gamma$ -Phenyl-,  $\gamma$ -Phenyl-n- u.  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -phenylpropylamin untersucht u. auf Grund der nachst. Beobachtungen bei der Kupplung mit IV als Mechanismus für die Farbew. die Rkk.  $R-NH-N=N-C_6H_4NO_2(p) \xrightarrow{Na_2CO_3} R-N=N-NH-C_6H_4NO_2(p) \xrightarrow{NaOH} R-N=N-N=C_6H_4=NOOH \xrightarrow{HCl} R-N=N-N=C_6H_4=NOO$ .

Na (rot) angenommen: Bei schneller Änderung des p<sub>H</sub> auf 11 mit NaOH erscheint keine rote Farbe, die Rk. nimmt einen anderen Verlauf. Die Wanderung des H-Atoms von N<sub>(1)</sub> nach N<sub>(2)</sub> ist für die Farbbldg. wesentlich, da ein sek. u. tert. N-Atom in p-Stellung zur NO<sub>2</sub>-Gruppe keine Färbung verursacht. Die NO<sub>2</sub>-Gruppe in p-Stellung ist ebenfalls erforderlich, da hierdurch die Umwandlung der benzoiden Phenylgruppe in eine chinoiden ermöglicht wird (bei Kupplung mit III, II oder V wird kein gefärbtes Kupplungsprod. gebildet). — In der Gruppe der Amine mit einer OH-Gruppe im Ring werden  $\beta$ -[4-Oxyphenyl]-äthylamin (Tyramin), -äthylmethylamin, - $\beta$ -oxyäthylmethylamin (Synephedrin), -isopropylamin (Paredrin), -isopropylmethylamin, - $\beta$ -oxyisopropylmethylamin (Suprifen), - $\beta$ -ketoisopropylmethylamin, - $\beta$ -oxyisopropylamin (Paredrinol) u.  $\beta$ -[3-Oxyphenyl]- $\beta$ -oxyäthylmethylamin mit IV gekuppelt u. aus folgenden Gründen angenommen, daß IV an die o-Stellung zur Oxygruppe geht u. anschließend mit NaOH eine ähnliche Rk.-Folge abläuft wie oben, wobei beide Ringe in chinoiden Systeme übergeführt werden: Die Kupplung findet nicht an der sek. Aminogruppe statt. Verb. mit der NO<sub>2</sub>-Gruppe am Phenylring dirigieren die Kupplung in o- oder p-Stellung zur OH-Gruppe. An der Färbung sind beide Phenylringe beteiligt, da bei Kupplung mit I oder III nur eine schwache Färbung, herrührend von der o-chinoiden Struktur des Aminophenylringes, auftritt. Zusätzliche OH- oder Ketogruppen in der Seitenkette desamins haben eine farbabschwächende Wirkung. — In der Gruppe der Brenzcatechinderivv. werden  $\beta$ -[3,4-Dioxyphenyl]-äthylmethylamin (Epinin), -äthylamin, - $\beta$ -oxyäthylamin (Arterinol), - $\beta$ -oxyäthylmethylamin (Adrenalin), - $\beta$ -oxyisopropylmethylamin (Cobefrin), -isopropylamin u. - $\beta$ -oxyisopropylmethylamin (Methedrin) mit IV gekuppelt. Die Kupplung findet in 6-Stellung statt, die Kupplungsprodd. sind grün. Die grüne Farbe wird durch die Aminseitenkette verursacht, da die Kupplungsprodd. mit Brenzcatechin oder Resorcin gelb sind, eine CH<sub>3</sub>-Gruppe als Seitenkette aber eine Orangefärbung hervorruft. Die UV-Spektren sind abgebildet. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1318—22. Juni 1942. Madison, Wisc., Univ., Med. School, Dep. of Physiol.) LEHWALD. G 1310

Lloyd E. Thomas, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Tyrosins und ihre Anwendung bei der Bestimmung des Tyrosingehaltes von Edestin, Casein und Tabakmosaikvirus.* Die von GERNGROSS, VOSS u. HERFELD (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. B. [1933.] 435) angegebene Rotfärbung von Tyrosin (I) bei Behandlung mit  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol (II) u. HNO<sub>3</sub> wurde zur quantitativen Best. von I ausgearbeitet. Man versetzt 5 ml einer I-Lsg. im Reagensglas mit 1 ml einer 120 mg/%ig. (Gew./Vol.) Lsg. von II in 95%ig. A., 2 ml konz. HCl u. 1 ml einer verd. HNO<sub>3</sub> u. schüttelt genau 47 Sek. im sd. Wasserbad. Dann führt man das Glas rasch in ein Wasserbad von 20—30° über, schüttelt darin 1 Min. u. fotometriert innerhalb der nächsten 8 Minuten. Die Vgl.-Lsg. enthält an Stelle der II-Lsg. reinen Alkohol. Von Eiweißbausteinen stört nur Dijodtyrosin die Reaktion. Vf. fand nach dieser Meth. im Edestin 4,0, im Casein 6,0 u. im Tabakmosaikvirus 3,6% I. (Arch. Biochemistry 5. 175—79. Sept./Dez. 1944. Columbia, Mo., Univ., Dep. of Biochem.)

HANSON. G 1350

Thomas D. Fontaine und George W. Irving jr., *Die Einwirkung von Licht auf die Reaktion des Tyrosins in der volumetrischen Amino-Stickstoff-Apparatur nach Van Slyke.* Vf. konnten die vor einiger Zeit erschienene Mitt., wonach bei Tyrosin-



Best. nach der manometr. Meth. eine starke Beeinflussung der Resultate (bis zu 167%) durch intensive künstliche Lichteinw. eintritt, bei der volumetr. Best. nach VAN SLYKE nicht bestätigt finden. Die von den Vff. gefundenen Werte lagen 100,6% über dem theoret. Wert bei Vornahme der Best. in einer fotogr. Dunkelkammer u. 105,8% bei Bestrahlung mit einer 100 Watt-Lampe. (Arch. Biochemistry 4. 455—56. 1944. New Orleans, La., Southern Reg. Res. Lab.)

BAERTICH. G 1350

**William Seaman, A. R. Norton und Charles Maresh, Photoelektrometrische Teilchen-Konzentrations-Analyse.** Bestimmung von Anthrachinon- $\beta$ -Na-Sulfonat in Gegenwart des  $\alpha$ -Isomeren und von Anthrachinon-1.8-disulfonsäure in Gegenwart des 1.5-Isomeren. Vff. geben eine Definition des Ausdruckes „Teilchen-Konzentrations-Analyse“. Sie beschreiben eine photoelektrometr. Meth. zur Best. der Verteilungsdichte eines Konstituenten in einem heterogenen Gemisch. Mittels Photozelle u. empfindlichem Galvanometer wird die Intensität des Lichtes gemessen, das die zu untersuchende Verb. durchläßt. Die unbekannte Konz. ergibt sich dann aus einer Eichkurve. Dieses Verf. ist anwendbar auf alle Gemische, deren einer Partner leuchtend gemacht werden kann, während die übrigen Bestandteile unsichtbar bleiben oder nur wenig hell erscheinen (gekreuzte Nicols, farbige Filter oder Lumineszenz). Diese Technik ist weniger subjektiven Fehlern unterworfen als die klass. Meth. des Auszählens der Teilchen. Außerdem eignet sie sich auch für Serien-Analysen. Vff. haben ihre Meth. an Kartoffelstärketeilchen in Glycerin erprobt u. gute Ergebnisse erzielt. Es wird der genaue Analysengang aufgezeigt zur Best. von 1.) Anthrachinon- $\beta$ -Na-Sulfonat in Ggw. des  $\alpha$ -Isomeren u. 2.) Anthrachinon-1.8-disulfonsäure in Ggw. der 1.5-Verbindung. Zu 1.): eine direkte Best. der Na-Salze ist nicht möglich, da beide Isomere anisotrope Tafeln bilden. Charakterist. Unterschiede zeigen die Ba-Salze, deren  $\beta$ -Isomeres in hellen krist. Tafeln ausfällt, während das  $\alpha$ -Ba-Salz bedeutend unlöslicher ist u. einen amorphen Nd. bildet. Zu 2.): Auch hier wurden zur Analyse die Na-Salze mit  $Ba^{++}$  umgefällt. Zwar ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen Galvanometerablesung u. % des 1.8-Isomeren, jedoch erlaubt die geringe Neigung der Kurve keine befriedigende Genauigkeit. Eine zweite Meth. zur Best. von 1.8- in Ggw. von 1.5-Isomeren geht über die Mn-Salze. Sie ist genauer u. schneller. Apparative Fehlerquellen u. der Einfl. von Verunreinigungen werden diskutiert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 350—57. 15/4. 1942. Bound Brook, N. J., Amer. Cyanamid Co., Calco Chem. Div.)

LANZ. G 2800

**Frederick Lambert, Die Bestimmung von Kreatin und Kreatinin.** Die Best. des Kreatins nach der Meth. von POLIN wurde untersucht. Die Mitt., daß bei der Umwandlung des Kreatins in Kreatinin (I) beträchtliche Mengen I zerstört würden, konnte nicht bestätigt werden. I wird nur in geringem Betrage zerstört, wenn man mit Pikrinsäure im Autoklaven erhitzt. Die optimalen Bedingungen für das Erhitzen im Autoklaven sind 80 Min. bei 121°, dabei erhält man 98%ig. Umwandlung des Kreatins. (J. biol. Chemistry 161. 679—83. Dez. 1945. New Haven, Yale Univ., Dep. of Physiol. Chem.)

HEYNS. G 3122

**G. Barac und J. Delvenne, Photometrische Bestimmung von Kreatinin in reiner Lösung und in Urin.** Die Best. von Kreatin (I) in reiner wss. Lsg. kann exakt nach der Meth. von JAFFE (mit Pikrinsäure, II), LANGLEY u. EVANS (3.5-Dinitrobenzoesäure, III) oder LAGRANGE (III) erfolgen, wobei die Eichung mit 2 verschied. Präpp., I u. das  $ZnCl_2$ -Deriv., befriedigende Ergebnisse liefert. Bei der I-Best. in Urin geben die II -u. III-Meth. übereinstimmende Resultate. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 625—32. Juli/Sept. 1946. Liège, Univ., Inst. de Clin. et de Policlin. Méd.)

K. MAIER. G 3122

**Clarence W. Wilson, Leroy S. Weatherby und William Z. Bock, Die Bestimmung von Quercetin-artigen Substanzen mit einem Licht-elektrischen Colorimeter nach Klett-Summerson.** Quercetinartige Flavone geben mit Borsäure eine stark gelbe Farbe. Dies wird zur Best. im Colorimeter ausgenützt, in dem man die zu bestimmenden Stoffe in Aceton + Bor- u. Citronensäure löst u. bei 400—465  $m\mu$  photometriert. Die Lsgg. sind gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich. Die Best.-Grenze liegt bei etwa 3  $\gamma$ . (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 425—26. 15/5. 1942. Ontario, Calif., California Fruit Growers Exchange u. Los Angeles, Calif., Univ. of Southern Calif.)

BRAUN. G 3211

**André Morel, Bestimmung der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure durch eine indirekte colorimetrische Methode.** Athophan (I), 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure, gibt in saurer Lsg. mit Silicowolframsäure (II) einen Nd.  $12 WO_3SiO_2, 2 H_2O, 4 I, 2 H_2O$ ,

wobei noch 0,05 g I/Liter erfaßbar sind. Überschüssige II wird durch Colorimetrie der mit Titanchlorür (III) entstehenden Blaufärbung bestimmt. Ca. 0,05 g I werden im Zentrifugenglas in 10 cm<sup>3</sup> 20%ig. HCl warm gelöst, 5 cm<sup>3</sup> wss. II-Lsg. von bekanntem II-Anhydridgeh. (ca. 4%) zugesetzt, nach dem Zentrifugieren 5 cm<sup>3</sup> der überstehenden Fl. abpipettiert u. mit 7 cm<sup>3</sup> W. gemischt. Nach Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> des III-Reagens (1 Vol. 15%ig. Handelspräp., 9 Voll. 2 n HCl) wird die Extinktion (E<sub>1</sub>) im PULFRICH-Photometer (Filter S. 72) ermittelt, dann das I-Silicowolframat im Zentrifugenglas mit 10 cm<sup>3</sup> 20%ig. HCl gewaschen u. nach dem Schleudern erneut der II-Geh. (E<sub>2</sub>) bestimmt. I-Geh. =  $\left[ \frac{5T}{100} - (3E_1 \cdot e + 2E_2 \cdot e) \right] \cdot 0,3504$ ;  
T = Titer der II-Lsg.; Fehler bis 3%, im Gemisch von I mit Aspirin oder Na-Salicylat 2—3%. In den beiden letzten Fällen ist die Färbung instabil u. sofort zu messen. (Ann. pharmac. franç. 3. 137—40. Juli/Dez. 1945. Paris, Fac. de Pharm., Labor. de Pharm. galénique.)  
K. MAIER. G 3231

M. L. Moss, M. G. Mellon und G. Frederick Smith, *Farbreaktionen von 1.10-Phenanthrolinderivaten*. In 5-Stellung durch Br, Cl, CH<sub>3</sub> oder NO<sub>2</sub> substituierte 1.10-Phenanthroline geben mit Fe<sup>2+</sup> ähnliche Färbungen (Absorptionskurven), die mit Ausnahme der des CH<sub>3</sub>-Deriv. ziemlich unbeständig sind. — Die schwer löslichen Cu-Komplexe u. die unbeständigen Farbrkk. mit durch SnCl<sub>2</sub> red. Molybdat sind nur als empfindlicher Nachw. brauchbar. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 931—33. 15/12. 1942. Lafayette, Ind., Purdue Univ.; Urbana, Ill., Univ.)  
BLUMRICH. G 3231

Willard L. McRary und Marion C. Slattery, *Die colorimetrische Bestimmung von Pentosen und Pentosanen*. Vff. beschreiben ein auf Grundlage der BIALSchen Rk. entwickeltes Verf. zur Serienbest. von Pentosanen. Reagentien: 2 g Orcin werden in 50 ml 1,5%ig. FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O gelöst, mit 30%ig. HCl auf 1 Liter aufgefüllt. Haltbarkeit 4 Tage in dunkler Flasche. Pentosestandard: 10 mg Xylose in 500 ml Wasser. Ausführung: 5 ml der Analysenslg. (enthaltend weniger als 3 mg% Pentose) mit 15 ml DREIN-Reagens mischen, 20 Min. im sd. Wasserbad erhitzen, in fließendem W. kühlen, im photoelektr. Colorimeter mit Rotfilter (660 mμ) messen. Das BEERSche Gesetz ist bis zu 8 mg% Xylose erfüllt. Gleichzeitig Standard u. Blindprobe behandeln. Zur Herst. der Analysenslg. wird 1 g getrocknetes Pflanzenmaterial zur Entfernung freier Zucker mit 80%ig. A. 6 Std. extrahiert, bei 70—80° getrocknet, mit n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100 cm<sup>3</sup>) 3 Std. oder, wenn nötig, länger bei 100° hydrolysiert, gekühlt, aufgefüllt u. filtriert. Hexosen werden, wenn in größerer Menge vorhanden, mit Bäckerhefe vergoren. Uronsäuren werden mitbest.; Fehlerbreite ± 5%. (Arch. Biochemistry 6. 151—56. 1945. Salinas, Calif., Bureau of Plant Ind.)  
OHLE. G 3400

Alfred Torricelli, *Bestimmung der Methylpentosen und Methylpentosane in Gegenwart Furfurol abspaltender Stoffe*. Furfurol abspaltende Stoffe u. Methylpentosen wurden durch Hydrolyse mit konz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in Furfurol bzw. Methylfurfurol übergeführt. Im Wasserdampfdestillat ist photometr. einerseits das mit Anilinacetat umgesetzte Furfurol u. andererseits dies + Methylfurfurol als Phloroglucid best. worden. Wenn Hexosen die Methylpentosen überwoagen, wurden erstere durch alkoh. Gärung entfernt. Das auf Rhamnose angewendete Verf. übertraf das TOLLENS-Verf. durch weit geringere Ausgangsmenge, größere Genauigkeit u. schnellere Durchführbarkeit. — 6 Tabellen, 2 Abbildungen. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 36. 251—73. 1945. Bern, Labor. du Serv. fédéral de l'hygiène publ.)  
GUDE. G 3400

W. Z. Hassid und R. M. McCready, *Identifizierung von Zuckern durch das mikroskopische Aussehen kristalliner Osazone*. Die Darst. von Osazonen aus 5—20 mg Zucker (Trennen von Mono- u. Disaccharidosazonen durch ihre verschied. große Löslichkeit in warmem W.), Best. des F. u. mkr. Beobachtung der Kristalle (Mikrophotos) wird beschrieben. Zucker, die ident. Osazone geben, werden durch andere Rkk. unterschieden, wie Oxydation zu den Hexonsäuren (mkr. als K-Salze), SELIWANOFF-Rk. usw. — Mkr. Bilder von Hexosephosphathydrazonen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 683—86. 15/8. 1942. Berkeley, Calif., Univ., Div. of Plant Nutr.)  
BLUMRICH. G 3400

D. T. Englis und H. C. Becker, *Zuckeranalyse durch Alkaliferricyanid-Methode. Bestimmung der Ferrocyanide durch Jodometrie und andere Verfahren*. Reduzierende Zucker können durch Titration mittels Alkali-Ferricyanid-Lsg. best. werden. Das hierbei gebildete K-Ferrocyanid kann auf verschied. Weise best. werden.



Vff. empfehlen Oxydation des K-Ferrocyanids im 300 ml JZ.-Kolben in Ggw. von Dinatriumphosphat oder NaF (um das Fe komplex zu binden u. zugleich die umkehrbare Rk. der Oxydation zu  $K_4[Fe(CN)_6]$  zu verhindern) bei Zimertemp. in schwach essigsaurer Lsg. mittels n/10 J.-Lsg. (60—75% J im Überschuß). Nach 15—20 Min. Stehen im Dunkeln u. Zugabe von 100 ml  $H_2O$  ist die Rk. beendet, so daß das überschüssige J mit Thiosulfat zurücktitriert werden kann. Das Vol. der Rk.-Mischung muß so gewählt werden, daß die K-Ferricyanid-Konz. unter 0,01 mol. liegt. Diese Meth. liefert im Vgl. mit anderen Methoden gut übereinstimmende Werte u. zeigt, daß die Beiprod. der prim. Zuckeroxydation keine nennenswerten Einw. auf die Meth. haben, die zur Best. des verbrauchten K-Ferricyanids benutzt wurden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 262—64. 15/4. 1943. Urbana, Ill., Univ.) WALCKER. G 3400

**Robert L. Weintraub** und **Leonard Price**, *Einfluß verschiedener Substanzen auf die Zuckerbestimmung durch Kupfer- und Ferricyanid-Reagentien*. Der Einfl. von 30 Verbb., hauptsächlich organ. u. anorgan. Säuren u. Salze auf die Best. reduzierender Zucker durch Cu- u. Ferricyanid-Reagentien wurde untersucht. Irrtümer werden durch die Ggw. der meisten dieser Substanzen verursacht, obwohl sie selbst nicht reduzierend wirken u. in einigen Fällen durch Konz., die von Natur aus in Lsg. oder Extrakten biol. Ursprungs vorkommen, oder die durch Analysenmeth. eingeführt werden können, störend wirken. Differenzen in den Wrkkg. von gewissen dieser Substanzen auf die Oxydation verschied. Zucker sind so groß, um die Möglichkeit anzudeuten, trennscharfe Reagentien durch ihre Anwendung zu finden. (Smithsonian Instn. Publ., misc. Collect. 104. 1—17. 28/3. 1945. Smithsonian Inst., Abteilung für Strahlung u. Organ.) WALCKER. G 3400

**H. Lecoq**, *Trennung eines Racemats durch Chromatographie*. Vf. konnte mit Hilfe einer Säule, die zu  $\frac{2}{3}$  mit Lactose als Adsorptionsmittel gefüllt war, das racem. Gemisch (III) von d (I)- u. l (II)-Ephedrin trennen. Auf die Säule wurde III als trockenes Adsorbat an Bleicherde gegeben, dann mit Bz.-PAe. (50:50) aus der Bleicherde eluiert u. unmittelbar daran über die Lactose fraktioniert. In Vorvers. war festgestellt worden, daß III an Bleicherde stark adsorbiert wird u. sich mit Bz.-PAe. nur sehr langsam herunterlösen läßt. Durch Best. der FF. u. die polarimetr. Ermittlung der opt. Drehung konnte gezeigt werden, daß die erste Fraktion I, die mittlere III u. die letzte II enthält. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 12. 316 bis 323. Mai 1943. Liège, Univ., Inst. de Pharmac., Labors. de Chim. analyt. et toxicol.) ENDRASS. G 3500

**P. S. Larson** und **H. B. Haag**, *Quantitative Bestimmung von Nicotin und Nornicotin in Mischungen*. Nicotin (I) u. Nornicotin (II) werden photometr. durch Auswertung der Rk. mit BrCN von LARSON u. HAAG (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 76. [1942.] 240) bestimmt. Die Farbbildg. erfolgt in Ggw. von  $KH_2PO_4$ , wodurch die Intensität u. Stabilität stark beeinflußt wird. Das  $pH$  liegt bei 4,1—4,2. Bei gleicher Herst. der Meßlsg. für I u. II u. ihre Mischungen (Tabakdest.) wird die Absorption von I bei 375  $\mu$  u. II bei 540  $\mu$  gemessen. Die II-Farbe folgt dem BEERSchen Gesetz, die Ablesung an der II-Eichkurve ergibt wahre Werte. Die II-Färbung hat jedoch einen additiven Einfl. auf die I-Färbung. Man erhält daher einen scheinbaren I-Wert, der durch Abzug des auf II entfallenden Teils auf I umzurechnen ist. Bei Darst. der II-Werte gegen ihr scheinbares I-Äquivalent erhält man eine gerade Linie. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 86—90. 17/2. 1944. Richmond, Va., Med. Coll. of Richmond, Dep. of Pharmacol.) PH. FRESSENIUS. G 3500

**L. Palfray**, **S. Sabetay** und **F. Pairault**, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung flüchtiger Alkaloide (Nicotin, Coniin, Spartein etc.) in Pflanzen*. 2—5 g Tabak werden bei 15 mm Druck mit Glykol in Ggw. geringer Mengen Alkali (KOH,  $K_2CO_3$ , Borax, Antipyrin etc.) dest., wobei  $NH_3$  entweicht u. das flüchtige Alkaloid mit dem Glykol übergeht. Man verd. mit W. u. titriert gegen Bromphenol mit  $\frac{1}{20}$   $H_2SO_4$ . Man kann das Alkaloid auch mit Kieselwolframsäure ausfällen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 10. 399. Sept./Okt. 1943.) GRIMME. G 3500

**F. P. Zscheile** und **B. W. Beadle**, *Bestimmung von  $\beta$ -Carotin und Neo- $\beta$ -Carotin mit dem visuellen Spektralphotometer*. Analog der Meth. mit einem teuren photoelektr. Instrument (vgl. BEADLE u. ZSCHEILE, C. 1943. II. 421) wurde die Best. der zwei Isomeren  $\beta$ -Carotine mit einem visuellen Spektralphotometer ausgeführt. Die Hg-Linie 4358 Å (mit 4339 u. 4347 Å) entspricht etwa gleicher Lichtabsorption beider  $\beta$ -Carotine u. dient zur Best. ihrer Summe, während die Schwächung der Hg-Linie 4916 Å (4960 Å muß abgeblendet werden) ihre Zus. errechnen

läßt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 633—34. 15/8. 1942. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Agric. Exper. Stat.) BLUMRICH. G 3550

**R. B. Petersen und E. H. Harvey**, *Colorimetrische Methode zur Bestimmung von Ergosterin*. Zur Best. von Ergosterin (I) eignet sich die „umgekehrte SALKOWSKI-Rk.“ Man versetzt 5 ml der  $< 0,1\%$ ig. I-Lsg. in reinem trockenem  $\text{CCl}_4$  mit 10 ml  $90\%$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , schüttelt in Abständen von 10 Min. in stets gleicher Weise um u. spektrophotometriert die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Schicht 50 Min. nach  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Zugabe bei 550  $\text{m}\mu$ . —  $0,02$ — $0,08\%$ ig. I-Lsgg. gehorchen dem BEERSchen Gesetz.  $\text{CCl}_4$  wird als Lösungsm. vorgezogen, da I in ihm nicht die in Chlf. beobachteten Autoxydationserscheinungen zeigt. Jedoch sind auch diese  $\text{CCl}_4$ -Lsgg. nicht längere Zeit haltbar, was sich in einer Verstärkung der mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erzeugten Farbe äußert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 495—96. 19/8. 1944. St. Louis, Mo., Anheuser-Busch Inc.)

PRCHAL. G 3700

**P. M. Baranger und J. M. Mercier**, *Notiz über eine Farbreaktion zwischen Ergosterin und Methylchlorarsin*. Ergosterin in  $\text{CHCl}_3$ -Lsgg. gibt in Ggw. von Spuren von Methylchlorarsin (I) eine goldgelbe Färbung, deren Intensität nach einiger Zeit ein Maximum erreicht. Der Extinktionskoeffizient  $E_M$  des Maximums u. die entsprechende I-Konz. gehorchen der Gl.  $E_M = kc$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 4300 \text{ \AA}$ . Bei höheren I-Konz. wird eine grüne Färbung mit  $\lambda_{\text{max}} 6600 \text{ \AA}$  erhalten. (Biochemic. J. 36. 703—05. Dez. 1942. Paris, École Polytechnique, u. Centre de Technol. Scientifique et Coloniale de la France Libre.)

K. MAIER. G 3700

**G. W. Kerr und W. M. Hoehn**, *Die Spezifität der Pettenkofer-Reaktion auf Steroide*. 1. Mitt. *Qualitative Untersuchungen*. Die Modifikation der PETTENKOFER-Rk. nach L. H. SCHMIDT (C. 1938. I. 1384 u. C. 1943. I. 1075) zur quantitativen Best. von Cholsäure wird qualitativ auf eine größere Anzahl Steroide angewandt. — Zum Eintritt der Farbrk. ist nach der Literatur Hydroxylgruppe am Ring B notwendig. Eine Reihe Literaturangaben werden berichtigt. — Positive Rk. geben u. a. Verb., die gesättigt sind u. Hydroxyl am C<sub>7</sub> tragen, dann Verb. mit, einer Doppelbindung im Ring. — Bemerkenswert ist, daß Dehydro-trans-androsteronacetat eine sehr kräftige Rk. gibt. Dies ermöglicht die Erkennung der Verb. in Hormonmischungen.

Versuche: 5 mg Steroid in 2,5  $\text{cm}^3$   $60\%$ ig. Essigsäure werden auf  $70^\circ$  erhitzt. 1  $\text{cm}^3$   $0,9\%$ ig. Furfurolsg. wird zugesetzt u. auf  $74^\circ$  erwärmt. Nach 2 Min. 6  $\text{cm}^3$  16 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zusetzen. Schütteln, Erhitzen für 10 Min., dann 7  $\text{cm}^3$   $60\%$ ig. Essigsäure zusetzen. Positive Rk. wird an blauer (manchmal violetter) Färbung der Lsg. erkannt. In Essigsäure schwerlös. Verb. werden in wenig A. vorgelöst. (Arch. Biochemistry 4. 155—58. 1944. Kansas City, Mo., George A. Breon & Co. Inc.)

LÜBCKE. G 3700

**Herman M. Kalkar**, *Enzymatische Mikroanalyse von Purinkomponenten*. Die Kombination von enzymat. u. opt. Methoden erlaubt eine schnelle u. empfindliche Best. von Purinen oder Nucleosiden in Nucleinsäuren. Ferner wird das Studium der Enzymtätigkeit im Purinstoffwechsel ermöglicht. Die Meth. basiert auf Absorptionsmessungen bei best. Wellenlängen. Hypoxanthin, Xanthin u. Allantoin haben keine Absorption bei 290  $\text{m}\mu$ ; Harnsäure dagegen eine hohe. Zur Best. von Hypoxanthin wird Xanthinoxidase zugesetzt u. der Anstieg der Absorption beobachtet. Mit Xanthin wird der gleiche Anstieg beobachtet, aber ohne Verzögerungszeit wie beim Hypoxanthin. Es ist möglich,  $0,1 \gamma$  Hypoxanthin in 0.1 ml mit einer Genauigkeit von  $5\%$  zu erfassen. (J. biol. Chemistry 158. 313—14. 1945. City of New York, Inc., Public Health Res. Inst.)

HEYNS. G 3950

**Roy L. Whistler und Allene Jeanes**, *Quantitative Bestimmung von Acetyl in Kohlenhydratacetat*. Es wird eine genaue quantitative Bestimmungsmeth. für Acetyl beschrieben, die sowohl auf Polysaccharidacetate wie auf die Acetate einfacher Zucker anwendbar ist u. nicht durch die Anwesenheit nichtflüchtiger saurer Bestandteile beeinflusst wird. Die Meth. beruht auf der Umesterung zu Methylacetat mit Hilfe von  $\text{CH}_3\text{ONa}$  in wasserfreiem  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; das Methylacetat wird abdestilliert u. durch Verseifung bestimmt. Die verwendete App. (Abb.) ist eine Modifikation der App. von FREUDENBERG. Ausführung für Polysaccharidacetate: 0,2—0,3 g feingepulverte u. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum getrocknete Probe werden in 20 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  allmählich mit 5—10 ml  $0,2 \text{ n } \text{CH}_3\text{ONa}$  (3—8 mVal pro g) in wasserfreiem  $\text{CH}_3\text{OH}$  versetzt. Die Temp. des den Rk.-Kolben umgebenden Wasserbades wird erhöht, bis eine langsame Dest. (35 Tropfen/Min.) einsetzt; das Destillat wird in einem mit Eis gekühlten Kolben aufgefangen. Zu dem auf ca. 5 ml eingedampften Kolbenrückstand gibt man 20 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ , dest. bis auf ein kleines Vol. ab, gibt nochmals 2mal je 10 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  hinzu u. dest. wiederum bis zu einem kleinen Vol. ab. Dann



versetzt man das Destillat mit 25 ml 0,2 n NaOH, erhitzt 15 Min. am Rückfluß u. titriert nach Zusatz von 75 ml ausgekochtem W. den Alkaliüberschuß mit 0,1 n-HCl gegen Phenolphthalein. Die Differenz zwischen dem zur Verseifung benötigten Laugeverbrauch u. einem Blindvers. entspricht dem  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Gehalt. Beim Blindvers. werden 50 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit 25 ml 0,2 n NaOH 15 Min. am Rückfluß erhitzt u. wie oben titriert. Das  $\text{CH}_3\text{ONa}$  kann bereits nach der ersten Konzentrierung im Destillationskolben neutralisiert werden; es kann auch die schwach mit  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{OH}$  angesäuerte Lsg. nach der Rk. dest. werden. Ausführung für einfache Zuckeracetate: 0,20—0,25 g Probe werden in 20 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit 5—10 ml 0,2 n  $\text{CH}_3\text{ONa}$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  versetzt. Nach 15 Min. wird schwach mit  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{OH}$  angesäuert u. das abdestillierte Methylacetat wird wie oben bestimmt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 317—18. 15/5. 1943. Peoria, Ill., Northern Reg. Res. Labor., Starch and Dextrose Div.)  
K. F. MÜLLER. G 4050

**E. F. Jansen, S. W. Waisbrot und Edward Rietz**, Fehler der Zeisel-Methoxylwerte für Pektin, verursacht durch festgehaltenen Alkohol. Für den Methoxyl-Geh. von Pektin (I) finden Vff. bei der ZEISEL-Best. höhere Werte als bei der Best. durch Verseifung. Der Fehler läßt sich auf hartnäckig festgehaltenen A. zurückführen. Man kann, wie Vff. finden, durch Trocknung nach vorausgegangenem 2tägigen Stehen in wassergesätt. Atmosphäre den A. entfernen oder durch Verwendung von methoxylfreien (z. B. Aceton) oder bei der n. Vakuumtrocknung bei 100° leicht entfernbaren (z. B. Isopropanol) Lösungsmm. bei der I-Fällung überhaupt vermeiden. — Bei der enzymat. Methoxylbest. mit Alfalfa-, Orangen- oder Tomaten-I-Esterase (Pektase) wird stets ein Rest von 0,5% Methoxyl vom Enzym nicht erfaßt; der Ursache wird aber nicht nachgegangen. — Ferner beschreiben die Vff. eine modifizierte Verseifungsmeth.: 1 g I-Proben werden in Glasstopfenkolben mit einigen ml A. angefeuchtet, mit 300 ml W. gelöst, mit 0,1 n NaOH gegen einen Mischindicator aus 3 Teilen Phenolrot u. je 1 Teil Bromthymolblau u. Kresolrot titriert, 20 ml 0,5 n NaOH zugegeben, 2—3 Std. bei Raumtemp. stehengelassen, mit 20 ml 0,5 n HCl versetzt u. mit 0,1 n NaOH zurücktitriert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 523—24. 19/8. 1944. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.)  
PRCHAL. G 4050

**Lucienne Lagarde**, Die colorimetrische Bestimmung von Stärke in Gegenwart von Glykogen und von Glykogen allein. Stärke (I) kann in Ggw. von Glykogen (II) mit dem PULFRICH-Photometer in Ggw. eines J-Überschusses best. werden. Die Genauigkeit des Verf. beträgt 1 (2)% für I-Konz. von ~ 50 (25) mg, wobei die II-Konz. das 3—4fache der I-Konz. betragen kann. II allein wird in rotem Licht best., um den Einfl. des nötigen J-Überschusses auszuschalten. Da die Absorption des II bei diesen Wellenlängen gering ist, muß die Schichtdicke der Lsg. 30 mm betragen. Die Genauigkeit der II-Best. entspricht der der I. (Eichkurven.) (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 665—69. Nov./Dez. 1946. Marseille, Fac. des Sciences.)  
WESLY. G 4050

**John P. Nielsen und Peggy C. Gleason**, Die Schnellbestimmung von Stärke. Die Verhältnisse bei Stärke und ein Vergleich der Hydrolysenmethode mit Säuren und mit Enzymen. In Ergänzung einer früheren Arbeit (vgl. C. 1946. II. 1261) zur Schnellbest. von Stärke in frischen u. gefrorenen pflanzlichen Prodd. u. von solchen in Büchsen, die auf der colorimetr. Best. der erhaltbaren J-Färbung beruht, wobei infolge eines verschied. Verhältnisses von Amylose u. Amylopektin in den verschied. Stärkearten best. Korrekturfaktoren notwendig sind, zeigen Vff., daß die fermentative Hydrolyse nicht in allen Fällen anwendbar ist, sondern man besser mit HCl-Hydrolyse arbeitet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 131—34. März 1945. Albany, Calif., U. S. Dep. of Agric., Western Regional Res. Labor.)  
ULMANN. G 4050

**R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin**, Qualitative Analyse von Proteinen; eine Verteilungschromatographiemethode unter Verwendung von Papier. (Vgl. C. 1945. II. 40.) Eingehende Beschreibung einer Mikrometh. zur qualitativen Best. von Aminosäuren in Hydrolysaten unter Benutzung von W. in Filtrierpapier als stationäre Phase u. verschied. mit W. gesätt. Lösungsmm. (Phenol, Colidin, n-Butanol-Benzylalkohol) als bewegliche Phase. Die unter Benutzung dieser Anordnung best. Verteilungskoeffizienten stimmten gut mit den berechneten überein u. zeigten, daß die Cellulose nur als inertes Stützmaterial funktioniert. Die Bestimmungen können ein- u. zweidimensional durchgeführt werden. Alle in Wollhydrolysaten bekannten Aminosäuren, sowie 22 Aminosäuren eines künstlichen Gemisches ließen sich mit der Meth. nachweisen. Zur Best. genügten 0,2 bis 0,4 mg Protein. Die Oxy-

aminosäuren wandern langsamer als die entsprechenden Aminosäuren in Phenol, in Collidin verschwindet dieser Unterschied. Die Wanderung von Asparaginsäure u. Glutaminsäure wird durch Ammoniak verlangsamt, die der bas. Aminosäuren wird beschleunigt. Säurezusatz hat die gegenteilige Wirkung. (Biochem. J. 38. 224—32. 1944. Torridon, Headingley, Leeds, Wool Ind. Res. Assoc.) JUNKMANN. G 4070

**H. T. Macpherson**, *Der Gehalt von Proteinen an basischen Aminosäuren*. Vf. beschreibt eine Meth. zur Best. der bas. Aminosäuren aus Proteinhydrolysaten, bei der die Hexonbasen zunächst durch wiederholte Elektrodialyse in einer 3-Zellenapp. abgetrennt u. danach Histidin u. Arginin nach modifizierten Verff. colorimetr. best. werden; Lysin wird aus der N-Differenz errechnet. Die Arginin-Best. durch alkal. Abbau nach VAN SLYKE wurde zu einer genauen Mikrometh. entwickelt. Es werden Analysendaten für Casein, Collagen, Edestin, Gelatine, Gliadin, Pferdehämoglobin, Insulin,  $\beta$ -Lactoglobulin, Myosin, Ovalbumin, Salmin, Seidenfibroin, Tabakmosaikvirus, Wollkeratin u. Zein angeführt. (Biochem. J. 40. 470—81. 1946. Cambridge, Dep. of Biochem.) NEHRING. G 4070

**Heinz Fraenkel-Conrat und Mitzi Cooper**, *Die Verwendung von Farbstoffen zur Bestimmung saurer und basischer Gruppen in Proteinen*. Es zeigt sich, daß best. Farbstoffe mit den sauren bzw. bas. Gruppen im Proteinmol. quantitativ reagieren u. unlösl. Verbb. bilden. So wurde Orange G (0,1%ig. Lsg.) zur Best. der bas. Gruppen (Guanidin-, Imidzol-,  $\alpha$ - u.  $\epsilon$ -NH<sub>2</sub>-Gruppen) bei einem p<sub>H</sub> von 2,2 u. Safranin O (0,2%ig. Lsg.) zur Best. der sauren Gruppen (COOH-, Phenol- u. Thiol-Gruppen) bei einem p<sub>H</sub> von 11,5 verwandt. Als Mikrometh. sowohl für lösl. als auch für unlösl. Proteine anwendbar. Zur Unters. gelangten wiederholt umkrist. u. elektrodialysiertes *Eialbumin* u.  $\beta$ -Lactoglobulin, sowie krist. *Lysozym*, *Insulin* u. andere Handelsproteine. Die Farbstofflg. wirkte im Überschuß 20—24 Std. auf das Protein ein (nach 10 Min. hatten schon nahezu 90% der Gruppen reagiert), der Nd. wurde abzentrifugiert u. der noch in Lsg. verbliebene Farbstoff colorimetr. zurückbestimmt. Die Einhaltung einer best. Proteinkonz. u. des p<sub>H</sub> war bei Safranin O erforderlich (zu hoher p<sub>H</sub>-Wert bewirkte schon geringe Hydrolyse), während dagegen Abweichungen hiervon bei Orange G keine wesentlich anderen Werte ergaben. Ein Vgl. mit den aus der Literatur ersichtlichen Werten aus anderen Methoden ergab durchweg gute Übereinstimmung. Vorhergehende Denaturierung des Proteins beeinflusste die Werte nicht. (J. biol. Chemistry 154. 239—46. Juni 1944. Albany, Calif., Western Reg. Res. Labor.)

E. BECKER. G 4070

**Jean Roche, Raymond Michel und Marthe Moutte**, *Über die Bestimmung von Phenylalanin in Proteinen*. (Vgl. C. 1946. II. 105.) Eine 1—4 mg Phenylalanin entsprechende Menge der Unters.-Probe wird in schwach saurer Lsg. vorsichtig auf dem Wasserbade abgedampft, dann über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Man nitrirt mit eiskaltem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-Gemisch unter Eiskühlung, erhitzt dann 20 Min. lang im sd. Wasserbade u. überführt nach dem Abkühlen in 25 cm<sup>3</sup> Kolben, setzt in ein Eisbad u. versetzt mit 0,5 cm<sup>3</sup> eiskalter 10%ig. Ascorbinsäurelg., dann nach u. nach mit bis zu 25 cm<sup>3</sup> mit eiskaltem 20%ig. NH<sub>3</sub>. Man läßt 10 Min. bei 37°, 20 Min. bei Zimmertemp. stehen u. colorimetriert die Violettfärbung im Photometer nach PULFRICH (Filter S 53). Die erhaltenen Resultate stimmen auf  $\pm 2,5\%$ . In einer Tabelle sind die Phenylalaninwerte für die wichtigsten tier. u. pflanzlichen Eiweißstoffe angegeben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 10. 417. Sept./Okt. 1943.)

GRIMME. G 4070

**J. W. H. Lugg**, *Probleme bei der Säurehydrolyse eines unreinen Proteinpräparates*. Für die Unters. wurde ein extrahiertes Blattprotein von *Phalaris tuberosa* verwendet. Die Hydrolyse erfolgte bei 99° (sd. Wasserbad) mit 6,08 nHCl (10 ml/g Protein) 385 Stunden. Nach verschied. Zeiten wurden Proben mittels Acetontitration auf p<sub>H</sub> 3,4 u. 4,0, Formaldehydtitration (1,36 mol.) auf p<sub>H</sub> 8,5 u. 9,0 sowie (2,5 mol.) auf p<sub>H</sub> 8,9 u. gewöhnlicher Titration auf p<sub>H</sub> 6,0, 6,5, 7,0 u. 7,5 untersucht. Als Kriterium für die Vollständigkeit der Hydrolyse ist nach den Ergebnissen des Vf. die Maximalproduktion an Amid-NH<sub>3</sub> + Aminosäure-Aminogruppen geeignet (Aminogruppen mit Ausnahme der Guanidgruppe des Arginins u. des Prolin- u. Oxyprolin-N). Dieses Maximum wurde unter den Versuchsbedingungen nach ca. 75 Std. erreicht. Zu diesem Zeitpunkt beträgt der Amino-N 85% des Gesamt-N, u. 1,4% des NH<sub>3</sub>-N entstammte dem Aminosäureabbau. Flüchtige Amine waren nur in Spuren (wenn überhaupt) im Hydrolysat anwesend. Organ. Säuren, die hauptsächlich aus Zersetzungsprodd. der Verunreinigung (Polysaccharid oder Polyuronid) sowie zum Teil aus Aminosäuren stammten,



ließen sich leichter durch langdauernde Ae.-Extraktion als durch wiederholtes Destillieren im Vakuum entfernen. (Biochem. J. 40. 88—96. 1946. Adelaide, South Australia, Univ., Commonwealth council for scientific and ind. Res., Div. of Biochem. and gen. Nutrit.)  
NEHRING. G 4070

**F. Haurowitz und Mürvet Tunca**, *Die Bindung des Glutamins in Proteinen*. Vff. beschreiben eine Meth. zur annähernden Best. kleiner Mengen  $\alpha$ -Oxyglutarsäure (I), die darauf beruht, daß I mit Ae. aus dem Rk.-Gemisch extrahiert u. die ätherl. Fraktion dann mit Permanganat zu Bernsteinsäure oxydiert wird, die sich mit Bernsteinsäure-Dehydrogenase manometr. best. läßt. Es wurden Casein, Ovalbumin, Serumglobulin, Edestin u. Hämoglobin desaminiert u. hydrolysiert. Die Menge an ätherl. Substanzen in den Hydrolysaten von desaminierten u. unveränderten Proteinen waren im wesentlichen gleich. Die ätherl. Fraktionen enthielten weniger als 1 Mol. I pro Mol. Protein, woraus Vff. schließen, daß in den untersuchten Proteinen weder Glutaminylreste mit freien  $\alpha$ -Aminogruppen noch analoge Glutamylreste auftreten, die nach Desaminierung u. Hydrolyse I liefern müßten. (Biochem. J. 39. 443—45. 1945. Istanbul, Turkey, Univ., Dep. of med. and biol. Chem.)  
NEHRING. G 4070

**A. Rousselot**, *Elektrometrische Titration der Gelatine*. Das Äquivalentgewicht der Gelatine oder die Anzahl g Gelatine, die sich zu 1 g-Mol. Säure oder Base vereinigen, erhält man durch konduktometr. oder potentiometr. Messungen. Beide Verff. führen mit einer Fehlergrenze von 4% zu den gleichen Ergebnissen, nämlich zum Wert 925 für die Verb. mit HCl u. 2740 für die Verb. mit KOH bei Anwendung von Gelatine des isoelekt. Punktes 7,7. Mit anderer Gelatine erhält man die Werte 1210 u. 1230. Aus der Neutralisationskurve, die die  $pH$ -Änderungen in Abhängigkeit von der Säure- oder Basenormalität wiedergibt, wird die Ionisierungskonstante ermittelt. Die Gelatine enthält eine Anzahl ionogener Gruppen, deren  $pK$  best. wird. Die chem. Struktur des Gelatinemol. läßt sich auf diese Weise nicht aufklären. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 42. 39. 1945.)  
WESLY. G 4070

### c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**S. L. Hood, R. Q. Parks und Charles Hurwitz**, *Verunreinigung mit Mineralstoffen durch Vermahlung von Pflanzenproben*. Durch Vermahlung von Haferkörnern (I) u. Wickensaat (II) in verschied. Mahleinrichtungen werden die dadurch hervorgerufenen Verunreinigungen mit Mineralstoffen ermittelt. Verwendet werden die „Wiley“- u. „Hammer“-Mühle, Kugelmühlen mit Flint-, Porzellan- u. „Mullit“-Kugeln sowie die Zerkleinerung durch Hand mit Mörser u. Pistill. Bei I traten mehr Verunreinigungen ein als bei II. In jedem Fall wurden bedeutende Verunreinigungen durch ein oder mehrere Elemente wie Ca, Mg, K, Na, P, S, Fe, Zn, Cu, Mn, Co oder Mo festgestellt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 202—05. März 1944. Ithaca, N. Y., Agric. Res. Admin., U. S. Plant, Soil u. Nutrition Lab.)  
PH. FRESENIUS. 5660

**Selma L. Bandemer und P. J. Schaible**, *Eine Hilfe beim Veraschen bestimmter Stoffe*. Für Stoffe, die fein gemahlen sind oder Öl oder Fett enthalten oder ein hohes P/Basen-Verhältnis haben, empfiehlt sich zur leichteren Veraschung, zunächst eine Verkohlung in einem glatten gefalteten Filter mit umgelegter Spitze vorzunehmen, dann die Kohle mit einer  $MgCl_2$ -Lsg. zu tränken u. ganz zu veraschen. Die Masse kommt so nicht mit den Tiegelwänden in Berührung, die lockere, leichte Asche ist leicht löslich. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 417. 21/6. 1944. East Lansing, Mich., Mich. Agric. Exp. Station.)  
PH. FRESENIUS. 5660

**James H. Peers**, *Eine Modifikation von Mallory's Phosphorwolframsäure-Hämatoxylinfärbung für in Formaldehyd fixierte Gewebe*. Um die MALLORY-Färbung mit Phosphorwolframsäure-Hämatoxylin an formaldehydfixierten Geweben zu ermöglichen, wird empfohlen, die Paraffinschnitte 3 Std. in warmer (57°) gesätt. wss.  $HgCl_2$ -Lsg. zu beizen. Die weitere Technik wird in Details beschrieben. Danach färben sich Neuroglia, Fibroglia, Myogliafasern, Kerne, Erythrocyten u. Fibrin tiefblau, während Collagen blaurot gefärbt wird. (Arch. Pathology 32. 446—49. Sept. 1941. Washington.)  
HOHENADEL. 5661

**Max M. Strumia und J. Ivan Hershey**, *Eine neue Konservierungsmethode menschlicher und tierischer Gewebe mittels einer durchsichtigen plastischen Masse*. Vff. beschreiben die Einbettung menschlicher u. tier. Gewebe in polymerisierte Methacrylsäureester (Plexiglas), die kleine Organe u. Organteile, Embryonen, kleine

Tiere, fleischige Insekten u. Gewebe bes. Struktur ohne Schrumpfung, Farb-, Form-, u. Dichteverluste fest u. dauerhaft einschließen, nur bei Fettgeweben (Leber) können leichte Verfärbungen eintreten. (Science [New York] 99. 105—06. 4/2. 1944. Bryn Mawr, Pa., Hosp.) DEHN. 5661

**H. Bourdon**, *Neues Einbettungsverfahren mit Polyvinylharzen*. Es handelt sich hierbei um ein Verf., bei dem Polyvinylacetat, das zur Verhinderung der spontanen Polymerisation 5% Hydrochinon enthält, zur Anwendung gelangt u. zum Einbetten zum Zwecke der Polymerisation mit 3% Benzoylperoxyd versetzt wird. Die Meth. dauert zwar länger u. ist komplizierter als die Paraffineinbettung, eignet sich aber besonders gut zum Schneiden von hartem u. heterogenem Material wie z. B. dem inneren Ohr; nur gestattet sie nicht die Erlangung von Serienschnitten an Bändern. (Bull. Histol. appl. Physiol. Pathol. Techn. microscop. 20. 46—48. Febr. 1943.) GERDA SCHULZE. 5661

**György Romhányi**, *Die chemischen Bedingungen der farbbeständigen Konservierung des in den Organen enthaltenen Hämoglobins und seiner Derivate*. Es wurde eine farberhaltende Konservierungsmeth. auf der Basis einer Hämochromogenbildg. im Gewebe ausgearbeitet. Die Fixierung erfolgt nach JORES durch eine Formaldehyd-, Karlsbader Salz- u. Chloralhydratlsg., die Konservierung in einer ebenfalls mit Formalin versetzten Na-Acetatlösung. Die Hämochromogenbildg. geht in alkal. Nicotin- oder Pyridinlsgg. vor sich, wobei  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  Reduktionsmittel ist. Das Verf. eignet sich sowohl für konservierte Objekte als auch für frische Gewebeschnitte. Chlorom erscheint grün, Melanin gelblich, dagegen geht Biliverdin in Bilirubin über. (Mat. Természettudományi Értesítő, Magyar Tud. Akad. III, Osztyá-ának Polyóirata [Math. naturwiss. Anz. ung. Akad. Wiss.] 62. 549—62. 1943. Budapest, Univ., Inst. für patholog.-anatom. und experim. Krebsforsch.) STAHL. 5661

**J. André Thomas**, *Hämatoxylinsphosphomolybdat in Dioxan, elektives Schnellfärbungsmittel für kollagene und reticuläre Strukturen*. (Vgl. C. 1943. II. 446.) Vf. beschreibt Eigg. u. Herst. eines Anfärbungsmittels für kollagene u. reticuläre Strukturen durch Mischung einer Lsg. von 2,5 g krist. reinstem *Hämatoxylin* in 49 ml *Dioxan* u. 1 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit einer Lsg. von 16,5 g *Phosphormolybdänsäure* in 44 ml dest. W. u. 11 ml Diäthylenglykol. Anfärbung erfolgt in 30—120 Sek., Differenzierung durch eine Lsg. von 0,5 g Pikrinsäure u. 0,5 ml Essigsäure in 100 ml A. von 70°. (Bull. Histol. appl. Physiol. Pathol. Techn. microscop. 20. 49—58. März 1943. Paris, Inst. Pasteur, Inst. de Radium, Labor. de Cytologie exp.) KRUSEN. 5661

**Friedrich Feyrter**, *Über eine neue Lipoid- bzw. Lipoproteinanfärbung. (Einschlussfärbung in einem Weinstensäure-Kresylechtviolettgemisch)*. Mit einer sog. Einschlussfärbung mit Kresylechtviolett, das stark metachromat. Eigg. hat, konnte ein bisher unbekannter Lipoid- bzw. Lipoproteingeh. best. Zellen festgestellt werden. Am geeignetsten für die Färbung sind Gefrierschnitte von unfixiertem oder formolfixiertem Unters.-Material. Unter Einw. einer wss. Weinstensäure-Kresylechtviolettlsg. tritt eine eigenartige chromotrope blaue Anfärbung (Cyanochromie) best. Zellen u. Stoffe auf. Alkoholbehandlung der Schnitte ist zu vermeiden, da durch Lsg. die tragenden Stoffe der Chromotropie aus den Geweben wegen deren fettiger Natur schwinden. Frisches Herzfleisch ist bes. reich an chromotropen blauen Stoffen u. wurde darum zur chem. Analyse verwendet, um die Natur der Chromotropieträger zu prüfen. Danach „handelt es sich offenbar um ein Gemisch verschied. Phosphatide u. deren Umwandlungsprodd., denen andere Lipide in geringen Mengen beigemischt sein dürften“. Mit der Plasmalrk. (FEULGEN), welche die Anwesenheit von Acetalphosphatiden anzeigt, ist die beschriebene Einschlussfärbung nicht ident., obwohl beide Rkk. in weitgehend übereinstimmender Weise positiv ausfallen. (Mikroskopie [Wien] 1. 49—55. Aug. 1946.) HOHENADEL. 5661

**M. A. Roe, R. D. Lillie und A. Wilcox**, *Amerikanische Azure bei der Herstellung befriedigender Giemsa-Färbungen für Malaria-Parasiten*. Färbungsverss. mit verschied. amerikan. Thiazinfarbstoffen u. deren Mischungen mit Eosin ergaben, daß das deutsche Azur I dem amerikan. Azur B entspricht, u. führten mit 3 Zus. zu befriedigenden Differenzierungen. (Publ. Health Rep. 55. 1272—78. 12/7. 1940. Nat. Inst. of Health, Div. of Infect. Diseases and of Pathol.) BLUMRICH. 5661

**R. Q. Parks, S. L. Hood, Charles Hurwitz und G. H. Ellis**, *Quantitative chemische Mikrobestimmung von zwölf Elementen in pflanzlichem Gewebe. Systematisches Verfahren*. Für die quantitative Best. der Elemente Ca, Mg, K, Na, P, S, Fe, Mn, Zn, Mo, Cu u. Co in einer einzigen Probe von 5—10 g getrocknetem pflanzlichem Material



haben die Vff. ein Analysenschema ausgearbeitet. Unter jeweils einer Anzahl bekannter Methoden zur Best. der einzelnen Elemente wurden diejenigen ausgewählt, teilweise modifiziert, die hinsichtlich Genauigkeit im gewünschten Bereich, erforderlicher Probengröße, Zeitbedarf u. bes. ihrer Eignung für einen systemat. Analysengang den Anforderungen am besten entsprechen. Der Analysengang ist folgender: Die trockene pflanzliche Substanz wird mit  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{HClO}_4$  naß verascht u. mit HF die Kieselsäure entfernt. Der Trockenrückstand des Aufschlusses wird in HCl aufgenommen. In Anteilen dieser Lsg. A werden P colorimetr., Fe mittels Phenanthrolin, Mn nach der Perjodat-Meth. u. Mo mittels KSCN u.  $\text{SnCl}_2$  nebeneinander bestimmt. Der Rest der Lsg. A wird alkal. mit einer Lsg. von Dithizon in  $\text{CCl}_4$  extrahiert. Der  $\text{CCl}_4$ -Phase, die Co, Cu u. Zn enthält, wird durch saure Extraktion das Zn entzogen, das in diesem Extrakt colorimetr. best. wird. Im anderen Teil der Lsg. B werden Co u. Cu mittels Nitroso-R-Salz bzw. Diäthylthiocarbamat bestimmt. In der wss. Phase der Dithizonextraktion (Lsg. C) werden S gravimetr., K, Na u. Mg colorimetr. u. Ca manganometr. bestimmt. Die Arbeit gibt eingehende Anweisungen für die Vorbehandlung u. Herst. der Reagentien sowie die einzelnen analyt. Operationen. Aus verschied. Tabellen ist die gute Leistungsfähigkeit des systemat. Verf. ersichtlich. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 527—33. 15/8. 1943. Ithaca, N. Y., U. S. Plant, Soil and Nutrition Labor., Agric. Res. Administration.) PAVEL. 5664

W. J. Dyer, *Schnelle Bestimmung von Natriumchlorid bei Gegenwart von Eiweiß*. Vf. konnte zeigen, daß NaCl bei Ggw. von Eiweiß mit Dichlorfluorescein als Adsorptionsindicator bei  $p_H$  4—5 direkt mit  $\text{AgNO}_3$  titriert werden kann. Für 40 bis 100 mg NaCl verwendet er 20—25 ml Pufferlsg. ( $0,2 \text{ n CH}_3\text{COONa} + 0,2 \text{ n CH}_3\text{COOH}$ , 1 : 1), kocht bei Ggw. von viel Eiweiß einige Min. mit ca. 50 ml W., verd. nach dem Abkühlen auf 400 ml u. versetzt mit 10 Tropfen 0,1 %ig. Indicatorlsg. (in 50 %ig. A.). Die Titration soll nicht zu langsam u. bis zum Umschlag nach gelblichrot erfolgen. 1 ml 0,0856 n  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. (14,52 g/Liter) = 5 mg NaCl; Fehler ca.  $\pm 1\%$ , gute Übereinstimmung mit den nach VOLHARDT gefundenen Werten. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 439—40. 15/7. 1943. Halifax, N. S., Canada, Atlantic Fisheries Exp. Station.) PLUSKAL. 5664

Jacob Cholak, Donald M. Hubbard und Roland E. Burkey, *Bestimmung von Zink in biologischem Material. Photometrische und polarographische Methoden folgender Extraktion mit Di- $\beta$ -naphthylthiocarbazon*. Zur Extraktion von Zn aus veraschtem biol. Material wird Di- $\beta$ -naphthylthiocarbazon (I), ein Analoges von Dithizon (II), in Chlf.-Lsg. bei  $p_H$  9,5 bei Ggw. von Diäthylthiocarbamat (III) benutzt. Man vermeidet so die mit II im Bereich bis  $p_H$  10,5 auftretenden Verluste u. solche, die mit III bei Komplexbldg. zur Beseitigung störender Ionen auftreten. Die mit I zur photometr. Best. von Zn bei 550 u. 650  $\mu$  aufgestellten Eichkurven folgen durch den ganzen Bereich dem BEERSCHEN Gesetz. In Ggw. von Cd oder bei  $> 0,05 \text{ mg Zn}/10 \text{ ml Anfangslsg.}$  ist die polarograph. Best. zu empfehlen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 754—59. 15/12. 1943. Cincinnati, Ohio, Univ. of Cincinnati, Kettering Lab.) PH. FRESENIUS. 5664

Jacob Cholak, Donald M. Hubbard und Robert V. Story, *Bestimmung von Aluminium in biologischem Material*. In den veraschten Proben wird Al spektrochem. u. chem. bestimmt. Die Genauigkeit der spektrochem. Best. wird durch Berücksichtigung des Linienuntergrundes u. durch Verwendung von Standardlsgg. u. bes. gereinigten Graphitelektroden verbessert. Bezugsэлеment ist Bi. Die zu bestimmenden Al-Gehh. liegen zwischen 0,01 u. 0,1  $\text{mg}/100 \text{ cm}^3$  bzw. 0,05 u. 2,0  $\text{mg}/100 \text{ cm}^3$  Lösung (mittlerer Fehler einer Einzelbest.  $\pm 0,014 \text{ mg Al}/100 \text{ cm}^3$ ). Zur Kontrolle wird Al als Phosphat gefällt, Fe mit Cupferron entfernt u. Al nach Zugabe von Alizarinrot S spektrophotometr. bestimmt. Unter Ausschluß von Fehlern infolge von Verunreinigungen an prim. vorhandenem Al stimmen die auf spektrochem. u. chem. Wege erhaltenen Werte gut überein. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 57—60. Jan. 1943. Cincinnati, Ohio, Univ., Kettering Labor. of appl. Physiol.) HAHN-WEINHEIMER. 5664

P. L. Hoogland und G. A. Lampe, *Über die Bestimmung sehr kleiner Mengen Molybdän in biologischem Material*. Mehrere spektrograph. u. 2 mikrochem. Methoden wurden auf Verwendbarkeit zur Best. von Mo bis zu  $1 \gamma$  untersucht, wobei die Thiocyanat-Meth. sich als am geeignetsten erwies (maximaler Fehler ca. 20 %). Das Material wird bei  $500^\circ$  während 24 Std. in elektr. Ofen verascht, die Asche in 5 %ig. HCl aufgenommen, dann KCNS (10 %ig.) u.  $\text{SnCl}_2$  (10 %ig.) zugesetzt, das gebildete  $\text{K}_3\text{Mo}(\text{CNS})_6$  mit Ae. extrahiert, der Ae.-Auszug stark ein-

geengt, erneut etwas  $\text{SnCl}_2$  zugefügt u. zentrifugiert. Die Farbintensität der Lsg. wird photoelektr. gemessen. Mo kommt vor allem in Papilionaceen vor; weiße Bohnen bis 12  $\gamma$  Mo/g Trockengew., grüne Bohnen bis 28, grüne Erbsen bis 9,5. (Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux 27. 145—64. 26/7. 1943. Hengelo, Koninklijke Nederl. Zoutind., Lab.; Amsterdam, Nederl. Inst. voor Volksvoeding, Lab.)

K. MAIER. 5664

**C. Neuberg, E. Strauss und L. E. Lipkin, Konventionsmethodik zur Proteinfällung.** Von den benutzten Reagentien zur Proteinfällung eignet sich bes. die Überchlorsäure. Störungen, wie sie z. B. bei der Trichloressigsäure erfolgen, kommen nicht vor. Auch eignet sich die Proteinfällung für die Extraktion u. Isolierung der im Stoffwechsel gebildeten Säuren. (Arch. Biochemistry 4. 101—04. 1944. New York, Univ., Dep. of Chem.)

RAUSCHNING. 5666

**S. R. Eldsen, Die Anwendung des Silicagel-Verteilungschromatogramms auf die Bestimmung flüchtiger Fettsäuren.** Die Silicagel-Verteilungschromatographie von MARTIN u. SYNGE (C. 1942. II. 2368) wurde für die Trennung, Identifizierung u. quantitative Best. flüchtiger Fettsäuren (I) in biol. Material entwickelt u. wird beschrieben. Die I müssen von anderen Säuren durch Dampfdest., am besten doppelter Dest. nach FRIEDMANN (J. biol. Chemistry 123. [1938.] 161) getrennt werden. Bei der 2. Dest. wird Ameisensäure oxydiert, so daß sie nicht mitbest. wird, was wünschenswert ist, da sie schwer aus den Säulen zu entfernen ist. Die I müssen dann in ein möglichst kleines Vol. Chlf. übergeführt werden. Die R-Werte der I variieren mit der Konzentration. Propion-, n-Butter- u. n-Valeriansäure werden aus einer Mischung quantitativ best., Essigsäure durch die Differenz, da sie den verwendeten Indicator Bromkresolgrün bei der Elution auslaugt. (Biochem. J. 40. 252—56. 1946. Cambridge, Agric. Res. Council, Unit of Animal Physiol., Dep. of Biochem.)

BENISCHKE. 5666

**Gaston Ducet und Ernest Kahane, Untersuchungen über die Biochemie des Cholins und seiner Derivate.** 20. Mitt. Identifizierung und chemische Bestimmung von Cholin in biologischen Substanzen. (19. vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 27. [1945.] 553.) Da Cholin (I) gegen  $\text{HNO}_3$  erstaunlich resistent ist, wurde mit 10  $\text{cm}^3$   $\text{HNO}_3$  (D. 1,33) u. 15  $\text{cm}^3$  W./g pflanzliches Gewebe oder pro 5 g tier. Gewebe bzw. Blut oder Milch aufgeschlossen. Nachdem einige Std. gekocht worden war u. bis auf einige Flocken u. Fetttropfen alles in Lsg. gegangen war, wurde mit  $\text{CaCO}_3$  gesättigt, dann mit 4—5 Voll. W. verd., 10  $\text{cm}^3$  50%ig.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. u. 5 g  $\text{CaCO}_3$  pro Gramm hydrolysiertes Trockensubstanz zugegeben, aufgekocht, filtriert u. der Nd. noch 3mal mit sd. W. ausgewaschen. Die vereinigten Lsgg. wurden eingeeengt, ausgefallenes  $\text{CaSO}_4$  abfiltriert u. die Lsg. mit W. bis zu einer Konz. von ca. 0,3 g  $\text{CaNO}_3/\text{cm}^3$  verdünnt. I wurde nun mit  $\text{KJ}_3$ -Lsg. als Perjodid gefällt u. entweder durch Titration mit Thiosulfat (1  $\text{cm}^3$  0,01 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. entspricht 0,13 mg I) oder nach Umwandlung in das Phosphorwolframsalz durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  oder anderen bekannten Methoden bestimmt. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 794 bis 805. Okt./Dez. 1946. Grignon, École National d'Agric., Lab. de Microanalyse Organique du C. N. R. S.)

v. PECHMANN. 5666

**David Glick, Zur Cholinbestimmung nach der Reineckatmethode.** Nach krit. Würdigung der bisher bekannten Cholin-Best.-Methoden schlägt Vf. die bereits bekannte Reineckatmeth. von KAPFHAMMER u. BISCHOFF (vgl. C. 1930. II. 3260), deren einzelne Schritte untersucht u. die weiter verbessert wurde, als einfachste u. schnellste Meth. vor. Prinzip: photoelektr. Messung der Farbintensität der Acetonlsg. des Cholinreineckats (I). Das 2—5 mg Cholin enthaltende Material, das mit Bimsstein vermischt wird, wird 24 Std. im Soxhlet mit 100  $\text{cm}^3$  Methanol extrahiert u. die Hauptmenge des Methanols bei gewöhnlichem Druck abgedampft. Hydrolyse durch 90minütiges Kochen mit 30  $\text{cm}^3$  gesätt.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. u. Neutralisation des Hydrolysats mit Eisessig gegen Thymolphthalein. Nach Filtrieren u. Auswaschen mit wenig W. gibt man 6  $\text{cm}^3$  einer 2%ig. methanol. Lsg. von REINECKE-SALZ (II) zum Filtrat, läßt 2 Std. bei 5° stehen, saugt den Nd. ab u. wäscht 3mal mit je 2,5  $\text{cm}^3$  n-Propanol. Das trockene Prod. wird in wenigen  $\text{cm}^3$  Aceton gelöst u. die Farbintensität der Lsg. bei 526  $\mu$  photoelektr. gemessen. — Zur Ermittlung des Bereichs maximaler Absorption wurden die Absorptionskurven von I, II u. Acetylcholinreineckat (III) innerhalb 360—1000  $\mu$  aufgenommen. Die mol. Extinktionen von I u. III ergaben sich bei deren Maximum von 526  $\mu$  zu 111,0 bzw. 104,5; die mol. Extinktion von II bei 517  $\mu$  ist 105,5. (J. biol. Chemistry 156. 643—51. Dez. 1944. Minneapolis, Minn., Russell-Miller Milling Comp., Res. Laborr.)

K. F. MÜLLER. 5666



Millard J. Horn, D. Breese Jones und Amos E. Blum, *Colorimetrische Bestimmung von Methionin in Proteinen und Nahrungsmitteln*. Um Methionin (I) nicht nur in gereinigten Proteinen, sondern auch in Nahrungsmitteln direkt best. zu können, arbeiteten Vff. eine colorimetr. u. eine mikrobiol. Meth. (vgl. nachst. Ref.) aus, deren Werte gut übereinstimmen. Zur colorimetr. Best. wird das Protein oder einer der 30 handelsüblichen Stoffe (siehe Tabelle im Orig.) durch 20%ig. HCl in der Wärme oder durch Papain hydrolysiert u. ein aliquoter Teil in stark alkal. Lsg. mit 0,1 cm<sup>3</sup> 10%ig. Nitroprussidnatriumlsg. versetzt. Nach 10 Min. gibt man 2 cm<sup>3</sup> 3%ig. Glycerinlg. zu u. säuert nach weiteren 10 Min. mit 2 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> an. Messung im EVELYN-Colorimeter mit Filter Nr. 540 nach 5 Min., die I-Konz. soll zwischen 0,1 u. 1 mg liegen. Die I-Werte einiger proteinhaltiger Substanzen liegen niedriger als in der älteren Literatur angegeben wird. (J. biol. Chemistry 166. 313—20. Nov. 1946.)

STEGEMANN. 5666

Millard J. Horn, D. Breese Jones und Amos E. Blum, *Mikrobiologische Bestimmung von Methionin in Proteinen und Nahrungsmitteln*. Vff. beschreiben eine mikrobiolog. Meth. zur Best. von Methionin (I) (vgl. vorst. Ref.) mit *Lactobacillus arabinosus* 17-5. Die Grunddiät besteht aus 18 Aminosäuren, die ihrem Verhältnis nach einem Caseinhydrolysat mit Zusatz von Cystin und Tryptophan entsprechen, Glucose, Mineralsalzen, Basen der Nucleinsäuren u. den üblichen Vitaminen, außer I. Die nach Impfen mit dem Bacillus u. 72std. Bebrütung bei 35—36° gebildete Milchsäure wird mit 0,1 n NaOH (Indicator Bromthymolblau) titriert u. entspricht einer best. zugesetzten I-Menge. Es wurde eine Standard-I-Lsg. zur Eichung u. die oben angeführten sauer hydrolysierten proteinhaltigen Nahrungsmittel getestet. Die erhaltenen Werte stimmen mit der colorimetr. u. einer anderen mikrobiol. Meth. mit *Streptococcus faecalis* überein u. sind sehr gut reproduzierbar. (J. biol. Chemistry 166. 321—26. Nov. 1946.)

STEGEMANN. 5666

Willard L. McRary und Marion C. Slattery, *Die colorimetrische Bestimmung von Fructosan in Pflanzenmaterial*. Vff. beschreiben eine colorimetr. Meth. zur Best. von Fructosan in Pflanzenmaterial, die auf der Entw. u. Messung einer gefärbten Verb. aus Fructose u. Resorcin beruht u. eine Modifizierung der Meth. von ROE (J. biol. Chemistry 107. [1934.] 15) ist. Eine beträchtliche Vergrößerung der Empfindlichkeit u. Reproduzierbarkeit der Meth. wurde durch Veränderung der Bedingungen der Farbrk. u. durch Anwendung von photoelektr. Colorimetrie in einer best. Region des Spektr. bewirkt, so daß eine größere Verd. der unbekanntem Lsg. u. eine wirksame Eliminierung von Fehlern möglich ist. Die Fehlergrenze beträgt  $\pm 5\%$ . Die Meth. wurde zum erstenmal für eine Unters. des Kohlenhydratstoffwechsels in *Guayule*, *Parthenium argentatum* angewandt. (Tabellen u. Meth. s. Original.) (J. biol. Chemistry 157. 161—67. Jan. 1945. Salinas, Calif., U. S. Dep. of Agric., Bureau of Plant Ind., Guayule Res. Project.)

AMELUNG. 5666

Simone Guénot, *Vergleichende Untersuchungen über die Klärung einiger synthetischer Mischungen im Hinblick auf die Glucosebestimmung*. In biol. Material wird die Glucosebest. nach FEHLING durch die Ggw. von Eiweißstoffen gestört. Vf. untersucht einige Eiweißfällungsmittel u. findet, daß sich Zinkferrocyanid u. Wolframsäure am besten eignen. Obwohl die Fällung nicht quantitativ ist, erhält man doch korrekte Glucosewerte. (Bull. Soc. Chim. biol. 25. 227—31. April/Juni 1943. Paris, Labor. de Biochim. de la Nutrit., École Normale Supér.)

RICHARD MEIER. 5666

Henry Tauber und Stephen Laufer, *Eine Farbreaktion für natürliche Pigmente und Phenole*. (Vgl. J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 2228.) Für Citrinin bzw. seinem Oxydationsprod. (einer rotbraunen hyroskop. M.) mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> werden die Farbrkk. u. das Verh. gegenüber FeCl<sub>3</sub> (braun, dunkelblau), NaOH (gelb; weinrot), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (gelb; —), AgNO<sub>3</sub> (—; Ag-Spiegel), Ag<sub>2</sub>O + NH<sub>3</sub> (—; schwarzer Nd.) u. Pb-Diacetat (—; rotbraun) angeführt. Ferner die Farbrkk. von Anthocyaninen nachst. Pflanzen nach Behandlung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + NaOH, NaOH u. Säure: Rote Beete (violett; gelb; rot), rote Rosen (gelb; braun; rot), dunkelrote Dahlien (gelb; dunkelgelb; rot), rote Gladiolen (gelb; braun; rosa), orangefrote Dahlien (dunkelgelb; rotbraun; ziegelrot), blaue Weintrauben (gelb; grün; rot); von Flavonon von weißen Dahlien (gelb; orangefrot; farblos) u. weißen Nelken (gelb; gelb; farblos); von den natürlichen Pigmenten von Penicillin (gelb; gelb; gelb), von P. Chrysogonium (gelb; gelb; gelb), Actinomycin (—; gelb; gelb) u. Citrinin (weinrot; orange-gelb; orange-gelb). Verb. mit phenol. OH-Gruppen in 3- u. 5-Stellung ergeben Farbrkk. mit 3%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,2 n NaOH, was vermuten läßt, daß gewisse Phenolgruppen für die Farbrkk. erforderlich sind. (J. Amer. chem. Soc. 65. 736—37. April 1943. New York, N. Y., Schwarz Labors.)

LEHWALD. 5666

**R. B. Griffith und R. N. Jeffrey**, *Bestimmung von Chlorophyll, Carotin und Xanthophyll in Pflanzen.* (Vgl. C. 1946. I. 376.) Vff. beschreiben eine Meth. zur Best. von Chlorophyll a u. b, Carotin (I) u. Xanthophyll in einer Probe pflanzlichen Materials mit Hilfe einer Ae.-Extraktion u. spektrophotometr. Messungen. Die Farbstoffe werden aus dem homogenisierten Material mit Aceton extrahiert u. in Ae. übergeführt. Das überschüssige Aceton wird mit W. ausgewaschen u. der Extrakt getrocknet. Zur Messung des Chlorophyll-Geh. wird so viel des Extraktes abpipetiert, daß eine Konz. zwischen 4 u. 10 mg/Liter in der Lsg. ist. In der 5 cm-Zelle wird bei 599,5  $\mu$ , in der 2 cm-Zelle bei 642,5  $\mu$  u. in der 1 cm-Zelle bei 661  $\mu$  abgelesen. I wird chromatograph. durch Passieren einer Säule mit einer Mischung aus 5 Teilen MgO u. 3 Teilen Hyflo-Super-Cel abgetrennt. Dabei bleibt I in der Lsg., während die anderen Farbstoffe adsorbiert werden. Messung erfolgt bei 449  $\mu$ . Xanthophyll wird nach der Entfernung des I durch Hinzugeben von A. oder einer Mischung von A. u. Ae. abgetrennt. Die Best. erfolgt beim Maximum von 442  $\mu$ . Genaue Arbeitsanweisungen sind angegeben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 438—40. Juli 1944. Lexington, Ky., Kentucky Agric. Exp. Stat.)

KNÖPKE. 5666

**H. L. Haller**, *Über einige nicht spezifische Farbteste für Rotenon.* Von verschied. Farbstesten, die zur Auffindung von Rotenon (I) vorgeschlagen worden sind, haben sich die Blaufärbung des DURHAM-Tests u. die Rotfärbung des GROSS-SMITH-GOODHUE-Tests als recht brauchbar erwiesen. Beide Tests sind geeignet, in Proben von Derris-, Lonchocarpus- u. Thephrosia-Arten das Vorhandensein von I anzuzeigen. Sie sind aber nicht spezif. für I bei anderen Leguminosen. So wird z. B. ein positiver Ausfall des DURHAM-Tests bei Amorpha fruticosa durch ein anderes Glykosid hervorgerufen. Ähnliches gilt auch für Pachyrhizus erosus. Diese Farbteste allein genügen also nicht als Beweis für das Vorhandensein von I in Pflanzenteilen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 277. April 1944. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Bureau of Entomol. and Plant Quarantine.)

PAVEL. 5666

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

**Hans H. Ussing**, *Die Bestimmung von Chloroform in Geweben und Blut.* 1 ml Blut wird in einen Dest.-Kolben gegeben, der 4 ml W., 1 ml 10%ig. NaWO<sub>4</sub> u. 0,2 ml 25%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält. Als Vorlage dient ein bei 6 ml markiertes, 1 ml Pyridin enthaltendes Reagenzglas. Mittels Wasserdampf wird bis zur Marke destilliert. Zum Destillat werden 2 ml 60%ig. KOH gegeben, geschüttelt, 1,5 Min. in einem sd. Wasserbad erhitzt u. nach Abkühlung 0,5 ml der oberen Pyridinschicht mit 4 ml A. u. 0,5 ml 60%ig. KOH versetzt. Die entstandene Färbung wird im Photometer mit grünem Filter gemessen. Auswertung durch Vgl. mit bekannten Chloroformlösungen. Von Geweben werden 1 g unter Kühlung mit Trockeneis pulverisiert u. in den Dest.-Kolben übergeführt. (Acta physiol. scand. 9. 214—20. 30/5. 1945. Copenhagen, Univ., Labor. of Zoophysiol.)

KRUSEN. 5725

**V. Everett Kinsey und Phyllis Robison**, *Eine Mikromethode zur Bestimmung des Harnstoffs.* Bei der von den Vff. ausgearbeiteten Meth. lassen sich Mengen, die kleiner als 4 cm<sup>3</sup> Körper-Fl. sind, verwerten; die Genauigkeit beträgt  $\pm 5\%$ . Die Meth. besteht in der direkten Umwandlung von Harnstoff durch Urease in NH<sub>3</sub>. Best. des letzteren durch Dest. in Borsäure (Glycerin-Tropfenmeth.) u. darauf folgender Titration mit verd. Säure oder auf colorimetr. Wege. Die Menge an Harnstoff im Plasma von Kaninchen u. im Kammerwasser beträgt 306 bzw. 270  $\gamma$ /cm<sup>3</sup> Flüssigkeit. (J. biol. Chemistry 162. 325—31. Febr. 1946. Boston, Harvard Med. School, Howe Lab. of Ophthalmol.)

BAERTICH. 5725

**Henry A. Stiff jr. und Julio C. Castillo**, *Die Bestimmung von 2,2-Di-p-chlorphenyl-1,1,1-trichloräthan (DDT) in Organen und Körperflüssigkeiten nach oraler Eingabe.* Die Vff. beziehen sich einleitend auf die bisherigen Best.-Methoden des DDT. Sie beschreiben die Methoden von SMITH u. STOHLMAN sowie ein eigenes, kurz vorher veröffentlichtes Verfahren. Die vorst. Arbeit behandelt die Verb. beider Methoden zur Best. des DDT in Körpergeweben u. Flüssigkeiten. — Als Versuchstiere werden männliche Kaninchen verwendet, denen DDT in ölgiger Lsg. mit der Magensonde eingeführt wird. Nach 2, 4, 8 u. 24 Std. werden aus der Ohrvene Blutproben entnommen. Zur gleichen Zeit wird der Urin durch Katheterisieren u. der Kot gesammelt. Nach 48 Std. werden die Tiere durch Ausbluten der Karotis getötet u. Leber, Milz u. Nieren zur Unters. aufbewahrt. — Aus sämtlichen Unters.-Objekten wird nach der Meth. von SMITH u. STOHLMAN das organ. gebundene Cl



extrahiert u. anschließend nach Vorschrift der gleichen Vff. quantitativ bestimmt. — Der Acetonrückstand (nach SMITH u. STOHLMAN) wird auf dem Wasserbad getrocknet, gereinigt, entfärbt u. in einer best. Menge Ae. gelöst. Eine abgemessene Menge dieser Lsg. wird im Reagensglas mit Xanthyl-KOH-Pyridin-Reagens versetzt, ebenso Testlsg. von bekannten DDT-Mengen. Man erhitzt sämtliche Reagensgläser 8 Min. im Ölbad bei 120°, kühlt ab u. gibt reines Pyridin zu. Im HELIGE-DILLER-Colorimeter (Modell 400) bei Grünfilter (520 m $\mu$ ) best. man die Werte. Organen u. Körperfl. wird DDT nachträglich zugesetzt u. auf gleiche Weise bestimmt. — Die Ergebnisse dieser Verss. bestätigen, daß DDT in Geweben u. Körperfl. chem. verändert wird. In einer weiteren Arbeit konnte diese neue Verb. als Di-[p-chlorphenyl]-essigsäure identifiziert werden. (J. biol. Chemistry 159. 545. Juli 1945. US Army, Antilles Dep., Med. Labor., Chem. Sect.)

ARNOLD. 5725

E. A. H. Sims, *Mikrobestimmung von Glykocytamin und Arginin mittels eines synthetischen Ionenaustauscherharzes zur chromatographischen Trennung*. Es wird eine Mikrometh. zur Best. von Glykocytamin u. Arginin in biol. Fl. beschrieben. Im Gegensatz zu früheren Methoden ist dieses Verf. exakt reproduzierbar, da es Ionenaustauscherharze mit gleichmäßigen Eigg. verwendet (Amberlit IR-100-H). Eine Vorrichtung zur Regulierung der herabfließenden Fl. in der kleinen Säule wird beschrieben, die es ermöglicht, das chromatograph. Verf. mit einem Adsorbens von rohem Gefüge vorzunehmen. (J. biol. Chemistry 158. 239—45. 1945. New Haven, Yale Univ., School of Med.)

HEYNS. 5725

C. Lloyd Claff und Orvar Swenson, *Die Verwendung der Mikroglaselektrode bei der Bestimmung der Wasserstoffionenaktivität im Blut und in anderen biologischen Flüssigkeiten*. Einzelheiten der Meth. u. Beschreibung der App. (Zeichnung) vgl. Original. (J. biol. Chemistry 152. 519—22. März 1944. Boston, Harvard Med. School, Lab. Surg. Res.)

BAERTICH. 5727

S. M. Horvath und F. J. W. Roughton, *Verbesserungen der gasometrischen Bestimmung von CO im Blut*. Es werden mehrere Abwandlungen der von ROUGHTON (C. 1942. II. 2511) angegebenen Meth. zur CO-Best. in Blut mittels des VAN SLYKE-App. beschrieben. Diese sowie die ursprüngliche Form erfassen im Gegensatz zu früheren VAN SLYKE-Methoden nur das chem. gebundene CO u. arbeiten daher spezifischer. Bei Meth. A wird das mit Saponin hämolysierte Blut mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O-Lsg. geschüttelt, gebildetes Gas entfernt, bei pH 6 (Phosphatpuffer) mit K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> zwecks Abspaltung von CO geschüttelt u. freigesetztes CO<sub>2</sub> durch NaOH entfernt. Der Zusatz von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kann unterbleiben, wenn anstelle von NaOH alkal. Pyrogallollsg. zur Absorption von O<sub>2</sub> u. CO<sub>2</sub> verwendet wird. Bei Meth. B ersetzt man die saure Phosphatpufferlsg. durch eine alkal., wodurch die Absorption mit NaOH entfällt. Eine geringfügige Abwandlung von B ermöglicht die Best. von im Blut gelöstem N<sub>2</sub>. (J. biol. Chemistry 144. 747—55. Aug. 1942. Boston, Harvard Univ., Morgan Hall, Fatigue Labor.)

K. MAIER. 5727

F. J. W. Roughton und W. S. Root, *Die Bestimmung kleiner Mengen von Kohlenoxyd im Blut*. Vff. beschreiben eine Abänderung der Meth. nach VAN SLYKE nach ROUGHTON (C. 1942. II. 2511). Es kann der CO-Geh. in Proben von 0,5 cm<sup>3</sup> Blut best. werden, wobei sich die Meth. bes. zur Best. des Blutvol. kleiner Tiere eignet. An Stelle von WINKLERS Lsg. wird alkal. Hydrosulfitlsg. verwendet. CO<sub>2</sub> wird durch Soda absorbiert. (J. biol. Chemistry 160. 123—33. Sept. 1945. New York, Columbia Univ., Coll. of Phys. and Surg., Dep. of Physiol.)

BAERTICH. 5727

E. J. King und I. D. P. Wootton, *Jodometrische Bestimmung des Plasma-Bicarbonats*. Aus der Fl. werden HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> bzw. CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> mit Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg., überschüssiges Ba(OH)<sub>2</sub> mit NaJO<sub>3</sub> ausgefällt, der BaCO<sub>3</sub>/Ba(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Nd. abzentrifugiert, gewaschen, in Säure gelöst, mit NaJ versetzt u. freigesetztes J<sub>2</sub> gegen Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. titriert (vgl. gegen Blindwert). (Biochem. J. 39. XIII. 1945.)

BRESSAU. 5727

Pauline M. Hald, *Über Bestimmung und Verteilung von Natrium und Kalium in Zellen und Serum von normalem menschlichem Blut*. Mittels radioakt. Na konnte festgestellt werden, daß bei der von Vff. verwandten Meth. zur Na-Best. im Serum nicht mehr als ca. 1% des Na durch Bindung an den neutralen Eisenphosphat-Nd. verlorenggeht, dagegen werden 15—20% des K ausgefällt. Zur Vermeidung dieses Verlustes werden der Asche 10 Tropfen konz. HCl je cm<sup>3</sup> Ausgangsblut zugesetzt u. nach Eindampfen auf dem Wasserbad mit W. extrahiert. — Als Durchschnittswerte ergeben sich: Na im Vollblut 85,4, im Serum 137,1 u. in den Zellen 21,2;

ferner K im Vollblut 44,8, im Serum 4,4 u. in den Zellen 95,1 Milliäquivalent/Liter. (J. biol. Chemistry 163. 429—34. Mai 1946. New Haven, Yale Univ., School of Med., Dep. Internal Med.) JUNG. 5727

**W. Hurka und Gertrud Hurka**, *Die oxydimetrische Bestimmung des Ammoniaks*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1944. I. 776.) Die Zus. des bei der Fällung von K-Salzlsgg. mit  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  entstehenden Nd. ergibt schwankende Werte, die in Zahlentafeln u. Kurven dargestellt werden. Bei K-Mengen von rund  $200 \gamma/\text{cm}^3$  weist der Nd. die Zus.  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  auf; bei kleineren Mengen, z. B.  $97,8 \gamma/\text{cm}^3$  K, entspricht die Zus. der Formel  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . Die zur Berechnung angewandten Faktoren werden angegeben; sie müssen jedoch durch Kontrollunterss. täglich festgelegt werden. — Die bekannte Best. des  $\text{NH}_3$  mit  $\text{Ce}(\text{IV})$ -Lsg. wird mit den zu beobachtenden Vorsichtsmaßnahmen im einzelnen beschrieben. Die kleinste nach diesem Verf. best. Menge  $\text{NH}_3$  beträgt  $1,48 \gamma$ . Das im Nd. titrimetr. bestimmte  $\text{NH}_3$  wird durch Dest. ausgetrieben u. mit NESSLERS Reagens photometr. ermittelt. Auf diese Weise kann man  $\text{NH}_3$  neben K bestimmen. Eine Eichkurve für die  $\text{NH}_3$ -Werte u. die Ermittlung des Blindwertes wird angegeben. Die Zus. des  $\text{NH}_3$ -Nd. wird mit  $(\text{NH}_4)_2\text{Me}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  festgelegt, wobei Me ein Alkalimetall bedeutet. In einzelnen Fällen, bes. bei geringen Werten ( $1,48$ — $2,95 \gamma/\text{cm}^3 \text{NH}_3$ ), entspricht die Zus. des Nd. der Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{Me}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . Das Verf. arbeitet innerhalb einzelner Serien häufig auf  $1 \gamma$  genau. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 32. 11—32. 1944. Graz, Univ., Med.-chem. Inst.) WESLY. 5727

**W. Hurka**, *Über die Bestimmung und die Höhe des Blutammoniaks*. Erforderliche Reagentien: Lsg. I: Doppelt dest. W.; Lsg. II:  $\text{Co}(\text{III})$ nitritreagens; Lsg. III:  $\text{AgNO}_3$  (5%ig.); Lsg. IV: A. (96%ig.); Lsg. V: A. (50%ig.); Lsg. VI:  $\text{NaOH}$  (30%ig.); Lsg. VII:  $\sim 0,01 \text{ n HCl}$ ; Lsg. VIII: NESSLERS Reagens. (Einzelheiten über die Herst. vgl. vorst. Ref.) — Erforderliche Geräte: 1. Dest.-Gerät nach PARNAS u. WAGNER, in der Ausführung der Firma P. HAACK, Wien IX. 2. Stufenphotometer. — Ausführung der Best.: In einem  $50 \text{ cm}^3$ -Meßkolben fügt man zu  $10 \text{ cm}^3$  Serum tropfenweise unter Umschwenken  $35 \text{ cm}^3$  Lsg. IV u.  $5 \text{ cm}^3$  Lsg. III.  $25 \text{ cm}^3$  des Filtrats versetzt man tropfenweise unter Eiskühlung mit  $2 \text{ cm}^3$  Lsg. II u. überschichtet vorsichtig mit  $2 \text{ cm}^3$  Lsg. I. Nach mindestens 3std. Stehenlassen wird zentrifugiert; den Nd. wäscht man mit Lsg. V u. wiederholt diesen Arbeitsgang. Die Waschl. wird jeweils mit einem Absaugen entfernt. Dann spült man den Nd. sofort mit Lsg. I in das Dest.-Gerät, fügt  $5 \text{ cm}^3$  Lsg. VI zu u. dest. vorsichtig. Als Vorlage dient ein mit 1 Tropfen Lsg. VII befeuchteter Wattebausch, der lose im Auslaufrohr steckt u. bei Beginn der Dest. in ein Reagensglas fällt. Es dürfen nicht mehr als  $10 \text{ cm}^3$  dest. werden; die Dest. dauert 3 Minuten. Nach 1 Min. Abtropfzeit spült man das Rohr ab, entfernt die Vorlage u. füllt mit Lsg. I bis zur Marke ( $10 \text{ cm}^3$ ) auf. Nach Zusatz von  $1 \text{ cm}^3$  Lsg. VIII gießt man die Lsg. in eine Küvette von  $10 \text{ mm}$  u. mißt nach 10 Min. Wartezeit im Stufenphotometer (Filter S 43) gegen eine Vgl.-Lsg. aus  $10 \text{ cm}^3$  Lsg. I u.  $1 \text{ cm}^3$  Lsg. VIII. Für die Unterss. ist ein bes. eingerichteter Raum, in dem peinliche Ammoniakasepsis herrscht, nötig. Auch die Geräte müssen peinlich gesäubert werden. An einer Reihe von Eichlsgg. wird die  $\text{NH}_3$ -Abspaltung u. -Bldg. verfolgt. Der Ammoniakspiegel in Rinder- u. Menschenblut wird zu  $0,30$  bis  $0,56 \text{ mg} \%$  ermittelt. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. 11—19. 24/10. 1946. Graz, Univ., Med.-chem. Inst.) WESLY. 5727

**E. J. Conway und E. O'Malley**, *Mikrodiffusionsmethoden. Ammoniak und Harnstoff, unter Verwendung gepuffter Absorbentien (verbesserte Methoden für Bereiche von mehr als  $10 \gamma \text{ N}$ )*. Die Mikrodiffusionsmeth. von CONWAY (C. 1933. II. 3892) zur Harnstoff(I)-Best. im Blut ( $0,2 \text{ cm}^3$ ) wurde durch Verwendung von verd. Borsäure oder halbgesätt.  $\text{MgCl}_2$ -Lsg. als Absorptionmittel u. einer Kombination von Bromkresolgrün-Methylrot als Indicator verbessert. Sie eignet sich zur Best. von  $\text{NH}_3$ -Mengen mit mehr als  $10 \gamma \text{ NH}_3\text{-N}$  (Blut-I u.  $-\text{NH}_3$ , Urin-I u.  $-\text{NH}_3$ ). Die Bedingungen der Mikrodiffusion wurden näher untersucht. (Biochemic. J. 36. 655—61. Sept. 1942. Dublin, Univ., Coll., Biochem. Dep.) K. MAIER. 5727

**Herman Brown**, *Die Bestimmung von Harnsäure in menschlichem Blut*. Zur Best. werden  $2 \text{ cm}^3$  eines Wo-Säurefiltrates 1 : 10 in einem Meßzylinder von  $10 \text{ cm}^3$  mit  $2 \text{ cm}^3$  Cyanidlsg. u. Harnstofflsg. versetzt, sodann werden  $1 \text{ cm}^3$  Phosphorwolframsäure-Reagens hinzugegeben; nach 50 Min. bei Raumtemp. wird zur Marke aufgefüllt, gemischt u. in einem Colorimeter gegen  $2 \text{ cm}^3$  einer Harnsäurestandardlsg. gemessen. Die n. Werte für n. Blut überschreiten unter diesen Bedingungen nicht  $3,5 \text{ mg} \%$ . (J. biol. Chemistry 158. 601—08. Mai 1945. Philadelphia, Res. Inst. of Cutaneous Med.) BAERTICH. 5727



**W. W. Westerfeld**, *Eine colorimetrische Bestimmung des Blutacetoin's*. Der n. Gehalt an Acetoin (I) im Blut war durchschnittlich 0,01 mg%. Zur Best. werden 5 cm<sup>3</sup> einer Lsg., die 1—12  $\gamma$  I oder Diacetyl enthält, nacheinander mit 1 cm<sup>3</sup> 0,5% Kreatin u. 1 cm<sup>3</sup> einer 5%ig.  $\alpha$ -Naphthollsg. versetzt. Die gebildete Farbe, die bei Ggw. von I nach 60 Min. u. bei Vorhandensein von Diacetyl nach 10 Min. auftritt, wird in einem EVELYN-Photoelektrocolorimeter bestimmt. Die Absorptionsspitze liegt bei 530 m $\mu$ . Die beste Farbkr. wird mit Kreatin erhalten, wobei aber auch andere Verb., die eine Guanidgruppe enthalten, wie Arginin, Kreatinin, Guanidincarboxylat, Methylguanidinsulfat, entsprechende Farbkrk. geben; ebenso kann  $\alpha$ -Naphthol durch andere entsprechende Verb. ersetzt werden. (J. biol. Chemistry 161. 495—502. Dez. 1945. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Biol. Chem.)

BAERTICH. 5727

**Otto Schales und Selma S. Schales**, *Eine einfache Methode zur Bestimmung der Glucose im Blut*. Bei der Best. der Glucose (I) im Blut hat man die Wahl zwischen der von FOLIN u. WU u. von FOLIN u. MALMROS ausgearbeiteten Methoden. Bei letzterer wird K-Ferrieyanid durch I in NaCN-Lsg. red. u. das gebildete Ferrieyanid nach einer Farbkr. durch Zugabe von Ferrisalzen (blau) bestimmt. Vff. arbeiten die Meth. für photoelektr. Messungen aus, wobei der Endwert am Verschwinden von Ferrieyanid in einer Phosphatpufferlsg. erkannt wird. Die Meth. kann für eine Menge von 500 mg% I in FOLIN-WU- als auch in Cd-Hydroxyd-Filtraten verwertet werden. Der maximale Fehler beträgt ca. 3%. Der Abfall der Extinktionswerte einer Ferrieyanid- sowie der I-Lsg. ist proportional, vorausgesetzt, daß für die Best. ein empfindliches photoelektr. Instrument (Maximum 420 m $\mu$ ) verwendet wird. Geringfügige Änderungen in den Konz. der Reagentien hatten auf die Genauigkeit keinen Einfluß. (Arch. Biochemistry 8. 285—92. 1945. New Orleans, Alton Ochsner Med. Found., Lab. Chem. Res.)

BAERTICH. 5727

**Douglas A. MacFadyen und Donald D. van Slyke**, *Über die Verwendungsfähigkeit der o-Phenanthrolin-Eisen-Komplexverbindung als Indicator bei der Ceriumsulfattitration des Blutzuckers*. An Stelle des von MILLER u. VAN SLYKE (C. 1938. I. 1628) bei der Mikrotitration von Blutzucker verwendeten Indicators *Setopalin* fanden Vff. das von BLAU synthetisierte o-Phenanthrolin für besser. Der Indicator wird in Form einer Ferrokomplexverb. in Lsg. von 0,025 mol. bereitet. 6,95 g FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O werden in 1 Liter W. gelöst; diese Lsg. wird zu 14,85 g o-Phenanthrolinmonohydrat, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, gegeben. Der Titrationspunkt liegt bei Übergang von goldbraun zu hellgelb. Bei längerem Stehen tritt die goldbraune Farbe wieder auf. (J. biol. Chemistry 149. 527. Aug. 1943. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.)

BAERTICH. 5727

**Otto H. Müller und John Staige Davis jr.**, *Polarographische Untersuchung von Proteinen und deren Abbauprodukten*. I. Mitt. Der „Proteinindex“. Die Höhe der bei der polarograph. Red. von Blutproteinen u. ihren Abbauprod. in gepufferter Co-Salzlsg. erhaltenen katalyt. Doppelstufe wird von Änderungen der Tropfzeit der Capillare prakt. nicht beeinflusst. Sie ist ungefähr proportional der Oberfläche des Hg-Tropfens oder  $q^3$  ( $q$  = Radius der Capillarenöffnung). Zur Charakterisierung eines Blutes schlagen Vff. den sogenannten „Proteinindex“ vor, der einen quantitativen Ausdruck für die Abweichung des untersuchten Blutes vom Normalblut gibt. Der „Proteinindex“ ist das mit einem Faktor multiplizierte Verhältnis der Stufenhöhen von zwei aus dem gleichen Plasma durch verschied. Vorbehandlung gewonnenen Lsgg. A u. B. Je höher dieser Wert ist, desto größer ist die Abweichung des untersuchten Blutes vom Normalblut. Der „Proteinindex“ ist prakt. unabhängig von geringen Temperaturschwankungen u. größeren Änderungen der Tropfzeit u. der Hg-Tropfengröße, sofern die Tropfzeit zwischen 1,5 u. 3,5 Sek. liegt. Das Verf. ist daher für Serienunters. geeignet. — A: 0,50 cm<sup>3</sup> Plasma werden mit 0,50 cm<sup>3</sup> W. u. 0,25 cm<sup>3</sup> nKOH versetzt u. 30 Min. bei Zimmertemp. stehengelassen. Dann werden 0,05 cm<sup>3</sup> dieser Fl. zu 10,0 cm<sup>3</sup> gepufferter Co-Salzlsg. (1,6 · 10<sup>-3</sup> mol. CoCl<sub>2</sub>, 0,1 nNH<sub>4</sub>Cl, 0,1 nNH<sub>4</sub>OH) gegeben u. sofort von —0,8 V an offen polarographiert. (Stufenhöhe I). B: 0,50 cm<sup>3</sup> Plasma werden mit 1,00 cm<sup>3</sup> W. u. 0,10 cm<sup>3</sup> nKOH versetzt. Nach 30 Min. wird 1,00 cm<sup>3</sup> nKOH versetzt. Nach 30 Min. wird 1,00 cm<sup>3</sup> 20%ig. Nulfosalicylsäurelsg. zugegeben, kräftig geschüttelt u. genau 10 Min. später filtriert. 0,50 cm<sup>3</sup> dieses Filtrats gibt man zu 5,0 cm<sup>3</sup> einer Lsg., die 0,001 mol. an Hexamincobaltchlorid, 0,1 n an NH<sub>4</sub>Cl u. 0,8 n an NH<sub>4</sub>OH ist, u. polarographiert (Stufenhöhe II). Die Stufenhöhen werden von der Co-Stufe bis zum zweiten Maximum der Proteindoppelstufe in mm gemessen. Das Verhältnis Stufenhöhe II zu Stufenhöhe I wird mit dem Faktor 15 multipliziert, sofern beide Kurven mit der

gleichen Galvanometerempfindlichkeit aufgenommen wurden. Unterschiedliche Empfindlichkeiten sind entsprechend in den Faktor einzurechnen. Der „Proteinindex“ liegt bei n. Menschenblut zwischen 1 u. 4, bei anomaalem Plasma kann er bis zu 20 betragen. (J. biol. Chemistry 159. 667—79. Aug. 1945. New York City, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Anat.) FORCHE. 5727

**E. J. King, Margaret Gilchrist und C. E. Delory, Eine Untersuchung über die Genauigkeit der Hämoglobinmethoden.** Es werden 3 colorimetr. Methoden zur Best. von Hämoglobin — alkal. Hämatin, Cyanmethämoglobin u. Carboxyhämoglobin — durch Vgl. mit entsprechenden Fe-Analysen u. O<sub>2</sub> Aufnahmebestimmungen auf ihre Genauigkeit geprüft. Die Cyanmethämoglobinmeth. arbeitet am genauesten, während die alkal. Hämatinmeth. für Routinearbeiten vorgezogen wird. (Biochemic. J. 37. XIX. Okt. 1943.) FRETZDORFF. 5727

**W. Hiller, Zur Technik der Hämoglobinbestimmung.** Zur Verbesserung der Genauigkeit u. Zuverlässigkeit der Hämoglobin-Best. nach SAHLI hat sich als erfolgreiche Maßnahme erwiesen, alle Glasteile des Hämometers mit lichtundurchlässigem schwarzem Papier anliegend zu bedecken bis auf ein kleines, etwa 5 mm hohes Rechteck an den Röhren, wodurch das Blickfeld besser zu fixieren ist als das große bei der gewöhnlichen Apparatur. Außerdem wird gezeigt, daß durch Einschaltung einer dritten mit den beiden zum Vgl. stehenden stark kontrastierenden Farbe Farbdifferenzen zwischen den ersteren besser erkennbar sind. Ferner wird eine Verbesserung des Verf. des Wasserzusatzes vorgeschlagen. (Schweiz. med. Wschr. 74. 918—19. 26/8. 1944. Wil, Kantonl. Asyl.) SCHWAIBOLD. 5727

**G. H. Bell, J. W. Chambers und M. B. R. Waddell, Die Routinebestimmung des Hämoglobins als Oxyhämoglobin.** Es wird für die Routinebest. des Hämoglobin (I)-Geh. im Blut eine Oxyhämoglobin (II)-Meth. vorgeschlagen. Die Messung der durch Zusatz von 0,007 n Ammoniak stabilisierten II-Lsg. erfolgt im Grünen bei ca. 520 m $\mu$ . Da bei dieser Wellenlänge die Absorption der verschied. I-Derivv. mit der des II annähernd gleich ist, stört ein Geh. an Methämoglobin, Sulfhämoglobin usw. prakt. nicht. Fe-Bestimmungen in den I-Proben mittels Titanchlorid zeigten gute Übereinstimmung mit den II-Werten. (Biochem. J. 39. 60—63. 1945. Glasgow, Univ., Inst. Physiol.) SCHELER. 5727

**Q. H. Gibson und D. C. Harrison, Ein künstlicher Standard für die Hämoglobinbestimmung.** (Vgl. vorst. Ref.) Der Fe-Geh. verschied. Proben von Hämin (I) ist nicht streng parallel der Lichtabsorption. Außerdem zeigt das Spektr. von alkal. I-Lsgg. Unterschiede zu dem Spektr. von Blut, dessen Farbstoff durch 0,1 n NaOH in Hämatin übergeführt wurde. Es wird deshalb für Hämoglobin(II)-Bestimmungen eine künstliche Standardlsg., die K-Bichromat, Chromkaliumsulfat u. Co-Sulfat enthält, beschrieben. Ihre Lichtabsorption stimmt bei verschied. Wellenlängen (ILFORD-Filter Nr. Y 606, YG 605, G 604, BG 603) mit der Absorption von Gesamtblut-Hämatin überein. Der Standard ist reproduzierbar u. haltbar. Das II-Äquivalent des Standards beträgt auf Grund von Messungen der O<sub>2</sub>-Kapazität des Blutes für 18° 15,6  $\pm$  0,2 g II/100 ml Blut, auf Grund von Fe-Bestimmungen 16,0  $\pm$  0,2 g/100 ml. Die Lichtabsorption der Standard-Lsg. ist gering temperaturabhängig. Der Standard ist auch für visuelle Colorimetrie geeignet. (Biochem. J. 39. 490—97. 1945. Belfast, Univ., Dep. Biochem.) SCHELER. 5727

**B. L. Horecker und F. S. Brackett, Eine spektrophotometrische Schnellmethode zur Bestimmung von Methämoglobin und Carboxyhämoglobin im Blut.** (Vgl. C. 1945. II. 11.) Vff. beschreiben die gleichzeitige Best. von Met-, CO- sowie Gesamt-Hämoglobin in einem COLEMAN-Spezial-Spektrophotometer. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen mit denen nach VAN SLYKE innerhalb 1% überein. (J. biol. Chemistry 152. 669—77. März 1944. Bethesda, Md., National Inst. of Health, Div. of Ind. Hyg.) BAERTICH. 5727

**Mary Louise Quaife und Raymond Biehler, Eine vereinfachte Hydrierungstechnik zur Bestimmung von Blutplasmacopherolen.** Die chem. Meth. von QUAIFF u. HARRIS (C. 1946. II. 924.) zur Best. von Tocopherolen (I) in Blutplasma benutzt zur Entfernung von störenden Substanzen, wie Vitamin A u. Carotinoiden, eine Hydrierung. Es wird ein App. angegeben, der zur Hydrierung im Halbmikromaßstab geeignet ist u. die Methodik der I-Best. vereinfacht u. abkürzt. Außerdem ist der App. für andere Hydrierungen verwendbar. (J. biol. Chemistry 159. 663—65. Aug. 1945. Rochester, N. Y., Distillation Products, Inc., Laborr.)

K. MAIER. 5727



**S. W. Lee, N. B. Hannay und W. C. Hand**, *Bestimmung der Sulfonamide. Eine schnelle und zuverlässige Mikromethode*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1946. I. 1917 referierten Arbeit. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 403—06. 15/6. 1943.)  
H. P. FIEDLER. 5727

**S. W. Lee und N. B. Hannay**, *Mikromethode zur Sulfonamidbestimmung mit Hilfe von begrenzt haltbaren Farbstandards*. Um den Sulfonamid (I)-Spiegel im Blut zu bestimmen, schlagen Vff. vor, unter Verwendung von Säurefuchsin u. Methylviolett Farbstandard-Lsgg. zu fertigen, die in Anlehnung an die C. 1946. I. 1917 beschriebene Meth. eine Best. des I-Geh. im Bereich von 2—12 mg% durch direkten Vgl. der Probe mit den Standardfarben, die, im Dunkeln aufbewahrt, etwa 1 Monat haltbar sind, mit ausreichender Genauigkeit gestattet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 763. 15/12. 1943.)  
H. P. FIEDLER. 5727

**P. B. Marshall und E. W. Rogers**, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Cinchonaalkaloiden*. 1 ml Oxalatblut werden mit 29 ml W. u. 5 ml n NaOH 30 Min. auf einem Wasserbad erhitzt, abgekühlt u. in einem Scheidetrichter mit 2 ml Aceton u. 50 ml Ae. geschüttelt. Die wss. Schicht wird verworfen, die Ae.-Schicht mit 50 ml 0,5 n KOH u. danach mit 50 ml W. gewaschen. Die Ae.-Schicht wird 2mal mit 2,5 ml 0,05 n HCl extrahiert, die vereinigten Extrakte durch kurzes Erwärmen von gelöstem Ae. befreit, mit 1 ml 0,04%ig. Bromthymolblauslg. versetzt u. mit n/10 NaOH auf pH 7 eingestellt. Man setzt 1 ml Puffer von pH 7 nach SÖRENSEN zu, läßt 1 Std. stehen u. schüttelt 40 Min. mit genau 1 ml Benzol. Schichtentrennung wird durch mäßiges Zentrifugieren erzielt u. die Färbung der Bzl.-Schicht in einer 0,5 ml Küvette in einem Spektrophotometer gemessen u. mittels Eichkurve ausgewertet. Gewebe werden in 2%ig. NaOH eingetragen, bis zur Lsg. erhitzt u. dann wie beschrieben extrahiert. Bereits 0,25  $\gamma$  Alkaloid können mit diesem Verf. erfaßt werden. (Biochem. J. 39. 258—60. 1945. London, Wellcome Labor. of Trop. Med.)  
KRUSEN. 5727

**Julius Sendroy jr.**, *Die Bestimmung von Calcium im Serum durch Oxalatfällung. Eine vergleichende Untersuchung der Faktoren, die die Ergebnisse verschiedener Verfahren beeinflussen*. Es wird ausführlich über die Fehlerquellen bei der Ca-Best. durch Oxalat berichtet, wobei die Verluste an Ca durch Ablösen des Nd. von dem Filtrierpapier, das Mitreißen von anderen Oxalaten sowie die reduzierende Einwrkg. von Serum bei direkter Fällung erwähnt werden. Am zweckmäßigsten wird die Fällung von Ca-Oxalat bei pH 4,0 bis 7,5 vorgenommen. (J. biol. Chemistry 152. 539—56. März 1944. Chicago, Loyola Univ., Dep. of Exp. Med.)  
BAERTICH. 5728

**Julius Sendroy jr.**, *Über die gasometrische Bestimmung von Oxalsäure und Calcium*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Best. u. Messung des nach Fällung von Ca-Oxalat gebildeten CO<sub>2</sub> wird in der von VAN SLYKE entwickelten App. vorgenommen, wobei an Stelle von 0,15 n KMnO<sub>4</sub> 5 Tropfen gesättigter Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angewendet werden. Die Vorteile der Ce-Lsg. liegen in der unbedingten Stabilität, der stöchiometr. Ausbeute von CO<sub>2</sub> aus dem Oxalat u. einer leichteren Reinigungsmöglichkeit der Apparatur. (J. biol. Chemistry 152. 557—58. März 1944.)  
BAERTICH. 5728

**A. Levin-Nielsen**, *Serumkupfer*. 2. Mitt. *Technik der Bestimmung*. (1. vgl. C. 1945. I. 564.) Modifikation der Meth. von MCFARLANE. Säureveraschung u. Trichloressigsäurebehandlung geben dieselben Resultate. Fe wird als Pyrophosphat in alkal. Milieu inaktiviert, wobei zur Alkalisierung K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> verwendet wird. Das Diäthylthiocarbamat wird zur Verhinderung der Rk. mit Fe in Pyrophosphatlg. verwandt. (Acta physiol. scand. 7. 271—77. 8/4. 1944. Copenhagen, Univ., Inst. of Biochem.)  
MATHIES. 5728

**Louis Pillemer und M. C. Hutchinson**, *Die Bestimmung des Albumin- und Globulingehaltes im menschlichen Serum durch Methanolfällung*. Die Meth. der Methanolfällung beruht auf der Tatsache, daß bei einer Methanolkonz. von 42,5%, einem pH zwischen 6,7 u. 6,9, einer Ionenstärke von 0,03 u. einer Temp. von 0° das Albumin in Lsg. bleibt, während das Globulin ausgefällt wird. Elektrophoret. Messungen ergaben im Vgl. mit der Methanolfällungsmeth. Werte, die innerhalb 5% bei n. Serum übereinstimmen. Die Abweichungen bei anomalem Serum betragen 5—10%. (J. biol. Chemistry 158. 299—301. 1945. Washington, Army Med. School.)  
HEYNS. 5728

**C. H. Gray und Joanna Whidborne**, *Untersuchungen über die Van den Berghsche Reaktion*. Beim Vgl. verschied. Best.-Methoden für *Serumbilirubin* (I) zeigten die Methoden von MALLOY u. EVELYN (C. 1938. I. 2599.) u. von RAPPAPORT u. EICH-

HORN (C. 1943. II. 52.) übereinstimmende Ergebnisse. Andere untersuchte Rkk. ergeben wegen der Adsorption des I an die ausgefallenen Proteine zu niedere Werte. Die zeitliche Abhängigkeit der Bldg. von *Azobilirubin* (II) bei der direkten VAN DEN BERGSchen Rk. wurde bestimmt. Die Kurvenform ändert sich dabei stark mit der I-Konzentration. Diese Unterschiede sind jedoch method. bedingt, da bei I-Konz.  $> 1,6 \text{ mg } 1/100 \text{ cm}^3$  zunehmende Abweichungen vom BEERSchen Gesetz auftreten. Auf dieselbe Ursache wird die unterschiedliche Kinetik der II-Bldg. bei Hepatitis oder Verschlaußikterus zurückgeführt. Bei der Diazo-Rk. wird die vollständige Umwandlung des I in II bei akuter Hepatitis u. Verschlaußikterus in ca. 30 Min., bei hämolyt. Ikterus hingegen erst nach 5—6 Std. erreicht. Bei dieser Krankheit werden 2 Rk.-Typen beobachtet, eine stark verzögerte u. schwache Farbw. bzw. eine biphas. Rk., bei der die schnellere Phase innerhalb der ersten Std. abläuft. (Biochem. J. 40. 81—88. 1946. Epsom, Surrey, Manor Inst., Biochem. Lab.)

SCHELER. 5728

J. Whidborne und C. H. Gray, *Photoelektrische Bestimmung des Serumbilirubins*. Die Best. des *Bilirubins* (I) im Serum nach der Meth. von MALLOY u. EVELYN (C. 1938. I. 2599.) wird bei Werten unter  $2,5 \text{ mg } 1/100 \text{ cm}^3$  Serum ungenau. Es wird deshalb für diesen Konz.-Bereich die Meth. von RAPPAPORT u. EICHORN (C. 1943. II. 52.) für Messungen am SPEKKER-Absorptiometer modifiziert. Sie erlaubt eine Best. bis  $0,5 \text{ mg } 1/100 \text{ cm}^3$ . Der %-Geh. an direkt reagierendem I wird hierbei etwas höher als bei der Meth. nach MALLOY u. EVELYN gefunden. (Biochem. J. 39. XI—XII. 1945.)

SCHELER. 5728

V. Kafka, *Zur Frage der quantitativen und fraktionierten Eiweißbestimmung in der Cerebrospinalflüssigkeit*. (Bemerkungen zu den Arbeiten von Abelin und Nagel. (Vgl. C. 1943. I. 2119 u. Schweiz. med. Wschr. 73. [1943.] 1299.)) Die Eiweißrelation ist zwar durchaus für die serolog.-klin. Liquordiagnostik zu empfehlen, doch sind Vgll. zwischen verschied. Untersuchern nicht ohne weiteres möglich, da die Ergebnisse stark von der Zentrifuge abhängig sind. Auch ein Vgl. mit der KJELDAHL-Meth. ist erst nach genauer Zentrifugeneichung möglich. (Schweiz. med. Wschr. 75. 174—76. 24/2. 1945. Stockholm-Alosjö, Långbro-Krhs.)

GERDA SCHULZE. 5730

R. Charonnat und P. Blonde, *Elektrophotometrische Bestimmung der Cholsäure und Anwendungen*. Beschreibung einer elektrophotometr. Best. von Cholsäure (I) auf Grundlage der *Phosphorsäure-Vanillin*-Meth. von CHABROLU. Mitarbb. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 115. [1934.] 834.). Als Bezugssubstanz dient ein I-Präp. mit  $F. 200^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +35,1^\circ$  (1 %ig. Lsg. in A.), frei von Desoxycholsäure.  $0,4 \text{ cm}^3$  I-Lsg. mit  $3,6 \text{ cm}^3$  85 %ig.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mischen, 3 Min. im sd. Wasserbad erwärmen, abkühlen, in Eiswasser bringen, nach 10 Min.  $1 \text{ cm}^3$  6 %ig. wss. Vanillinlsg. zugeben, ohne Luft in die Fl. zu bringen, mischen, nach 30 Min. Färbung messen. Bei Konz. von  $0,1$ — $0,2 \text{ g/Liter}$  beträgt der Fehler höchstens 2,9%. Die Meth. ist zur I-Best. in Rindergalle, menschlicher Galle, Handelsgallensäuren, gallensauren Salzen, Glykocholsäure u. Taurocholsäure, sowie deren Salzen geeignet. Gebundene I verhält sich wie die freie Säure. (Ann. pharm. franç. 3. 115—19. Juli/Dez. 1945. Paris, Fac. de Pharm., Labor. de Chim. analyt., u. Labor. de recherches Fournier frères.)

K. MAIER. 5731

Irwin A. Pearl, *Bestimmung von Jodiden in Urin*. Zur schnellen Best. größerer Mengen *Jodide* in Urin wird durch Kochen mit Bromwasser + überschüssigem  $\text{Br}_2$  störende organ. Substanz entfernt u. Jodid in Jodsäure übergeführt, aus der durch KJ-Zusatz  $\text{J}_2$  in Freiheit gesetzt u. titriert wird. Urin auf 250 oder  $500 \text{ cm}^3$  verdünnen, hiervon  $1/10$  mit gesätt.  $\text{Br}_2$ -W. auf ca.  $250 \text{ cm}^3$  verdünnen, 15—25 Tropfen  $\text{Br}_2$  zugeben, zum Sieden erhitzen, bis fl.  $\text{Br}_2$  verschwunden u. die Orangefärbung zu verschwinden beginnt, abkühlen, einige Tropfen gesätt. Phenollsg. zusetzen, wobei eine geringfügig weiße Trübung erfolgen soll, dann  $10 \text{ cm}^3$  50 %ig.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  u.  $0,5$ — $1,5 \text{ g}$  KJ zufügen u.  $\text{J}_2$  mit  $0,1 \text{ n}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  mit Stärke als Indikator titrieren (bei Lsgg. mit  $> 0,1 \text{ g}$   $\text{J}_2$ -Geh. einige Tropfen  $\text{C}_6\text{H}_6$  zur Vermeidung von  $\text{J}_2$ -Verlusten durch Verdampfen zugeben). Die Einstellung der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. erfolgt mittels KJ-Lsg., die der gleichen Prozedur unterworfen wird. In Kontrollbestimmungen wurde KJ zu 99,9—100,1% wiedergefunden. (J. biol. Chemistry 148. 85 bis 88. April 1943. Appleton, Wisc., Inst. of Paper Chem.)

K. MAIER. 5732

Joseph F. Treon und W. E. Crutchfield jr., *Schnelle Methode zur Sulfatbestimmung durch Trübungsmessung*. Durch einige cycl. Verb. wird das Verhältnis von anorgan. zu organ. Sulfaten im Urin verändert. Vff. beschreiben ein Verf. zur Best. mit dem Photometer, nachdem die früher von ihnen beschriebene Meth., bei



der Sulfat mit Benzidin gefällt, mit Chromotropsäure gekuppelt u. im Colorimeter gemessen wurde, sich als zu langwierig erwies. Die organ. Sulfate wurden nach vorheriger Hydrolyse als Gesamtsulfat best., die anorgan. nur durch Zugaben von  $\text{BaCl}_2$ . Nur bei Anwendung von festem  $\text{BaCl}_2$  wurden gute Ergebnisse erhalten. Die Eichkurve für das Instrument wurde durch Zugabe bekannter Sulfatmengen zu „synthet. Urin“, dessen Herst. nicht beschrieben wird, erhalten. Die Anwendbarkeit der Meth. wurde bei Behandlung von Kaninchen mit cycl. Verbb. bewiesen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 119—21. 15/2. 1942. Cincinnati, Ohio, Univ., Coll. of Med., Kettering Labor. of applied Physiol.) FRIEDRICH WOLF. 5732

**Marlowe Dittebrandt, Mary Tenney und Edward S. West**, *Das Auftreten reduzierender Substanzen im Harn. Verbesserte Fällungsmethoden*. Die von den Vff. angegebenen Verbesserungen der Fällungsmeth. bei Harn beruhen auf der Anwendung von Fe(III)sulfat u. LLOYDS Reagens u. darauffolgender Neutralisation mit  $\text{BaCO}_3$  oder  $\text{PbCO}_3$ . Durch Verwendung dieser beider Reagentien ist es möglich, sämtliche reduzierenden Substanzen, die nicht fermentativer Natur sind, aus dem Harn zu entfernen. Bei Vgl. der Ergebnisse mit der früheren  $\text{HgSO}_4$ -Meth. zeigen sich in den meisten Fällen Übereinstimmung, in einigen Fällen jedoch erhebliche Abweichungen, was auf der Hydrolyse best. Substanzen, die als Vorläufer der nicht-fermentartigen Körper betrachtet werden müssen, durch die saure  $\text{HgSO}_4$ -Lsg. beruht. (J. biol. Chemistry 152. 395—400. Febr. 1944. Portland, Oregon Univ., Dep. of Biochem.) BAERTICH. 5732

**S. B. Barker**, *Die direkte colorimetrische Bestimmung von Harnstoff in Blut und Harn*. Zur Bestimmung des Harnstoffs im Blut u. Harn wird dieser mit Diacetylmonoxim in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kondensiert u. die entstehende Farbe durch Zugabe von K-Persulfat vertieft. Es können 10 bis 150  $\gamma$  Harnstoff-N, entsprechend 10 bis 150 mg Harnstoff pro 100  $\text{cm}^3$  Blut, colorimetr. best. werden. Durch zusätzliche Verdünnung kann die Best. auf 200 mg/100  $\text{cm}^3$  ausgedehnt werden. Die mit dieser Meth. erhaltenen Werte sind denen mit der Urease-Meth. gleichzusetzen. Während die Werte im Harn des Hundes nach den beiden Methoden nahe beieinander liegen, sind die Werte für Harnstoff-N im Blut um 1 bis 6 mg höher nach der Meth. des Vf. als nach der Urease-Methode. Behandelt man das SOMOGYI-Zink-Filtrat mit Permutit, so sind die Werte nach den beiden Methoden übereinstimmend. (J. biol. Chemistry 152. 453—63. Febr. 1944. Memphis, Tenn., Univ., Coll. of med., Dep. of Physiol.) BAERTICH. 5732

**Andrew A. Ormsby**, *Eine direkte colorimetrische Methode zur Bestimmung von Harnstoff in Blut und Harn*. Die Best. kann auf colorimetr. Wege direkt in Harn- u. Blutfiltraten ohne Dest. durchgeführt werden, Ammoniak stört die Rk. nicht, die Meth. zeigt eine größere Empfindlichkeit wie die Best. nach NESSLER u. kann schnell u. auf einfachste Weise vorgenommen werden. Die Meth. beruht auf der Rk. des mit Diacetylmonoxim erhitzten Harns in saurer Lsg. unter Bldg. eines gelben Farbstoffes, der sich bei Behandlung mit K-Persulfat in seiner Farbe vertieft. Substituierte Harnstoffe (I) geben eine rote Farbe. Die zur Unters. verwandte Probe soll einen Harnstoffgeh. von 0,1 bis 0,2 mg haben u. bei Harn wird 0,01  $\text{cm}^3$  einer Verdünnung von 1:100, für Blut 3  $\text{cm}^3$  des n. FOLIN-WU-Filtrates verwandt. Für Testbestimmungen werden 1 u. 2 mg Harnstoff-Lsgg. in 3  $\text{cm}^3$  W. benutzt. Jeder Probe werden 5  $\text{cm}^3$  konz. HCl, sowie 0,5  $\text{cm}^3$  einer 3%ig. Diacetylmonoxim-Lsg. zugegeben. Die Mischungen werden genau 10 Min. im Wasserbad erhitzt u. nach Abkühlen mit 0,25  $\text{cm}^3$  einer 1%ig. K-Persulfat-Lsg. versetzt. Die Farbindensität wird mit einem photoelektr. Colorimeter nach KLETT mit Filter No. 42 gemessen. Bei 0,1 g I tritt die Farbe nach 5 Min., bei 0,2 mg I nach 10 bis 15 Min. u. bei 0,3 mg I nach 25 bis 30 Min. ein. Ein Überschuss an Oxydationsmittel ist zu vermeiden, da sonst der Farbkomplex zerstört wird, ebenso ist die Erhitzungszeit auf 10 Min. genau zu beachten, da die Entw. des Farbstoffes von der 9. Min. an vor sich geht. Auch soll direktes Sonnenlicht vermieden werden, da dadurch eine Bleichung eintritt. An Stelle von HCl kann allerdings ohne besondere Vorteile  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  verwendet werden. (J. biol. Chemistry 146. 595—604. Dez. 1942. Texas, Univ., School of Med., Dep. of Biochem.) BAERTICH. 5732

**C. R. C. Heard**, *Eine kritische Untersuchung der Methioninbestimmung durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Oxydation*. Vf. überprüfte alle Variablen (Konz., Zeit, Temp. usw.) der Meth. von ALBANESE u. Mitarbeitern (C. 1945. II. 696.) zur Methionin (I)-Best. in Urin u. Proteinhydrolysaten durch selektive Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter bes. Berücksichtigung einer evtl. Oxydation von Cystin (II) oder Tryptophan (III). Zur Vermeidung von Störungen darf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konz. 0,025 mol. nicht überschreiten. Die Temp. kann

sich zwischen 0 u. 55° bewegen, ohne daß II oder III oxydiert werden, jedoch ist nur bei höheren Temp. die Oxydation von I vollständig. Zusatz von 0,5 mol.  $\text{HClO}_4$  beschleunigt die Oxydation von I etwas, ohne auf II oder III zu wirken. Wichtig ist die Entfernung überschüssiger HCl vor der Oxydation, die Einhaltung eines Mol.-Verhältnisses  $\text{I}:\text{H}_2\text{O}_2 \leq 1:2$  u. etwa gleiche I-Mengen in Standard- u. Untersuchungslösungen. (Biochem. J. 39. XLIX—L. 1945.) NEHRING. 5732

**Anthony A. Albanese und Jane E. Frankston**, *Die colorimetrische Bestimmung von Arginin in Eiweißhydrolysaten und im menschlichen Harn*. Vff. fanden, daß bei der Best. von Arginin (vgl. C. 1945. II. 696.) ein Austausch von 0,3 n Na-Hypochlorit gegen 0,3 n Na-Hypobromit in der Variation nach WEBER bei der SAKAGUCHI-Rk. eine größere Genauigkeit ergibt. Die mit der Änderung gefundenen Arginin-Werte stimmen mit denen anderer Methoden gut überein. Bei den Harnanalysen zeigte sich, daß innerhalb 24 Std. 50 bis 150 mg Arginin ausgeschieden werden. (J. biol. Chemistry 159. 185—94. Juni 1945. Baltimore, Univ., Dep. of Ped., Johns Hopkins Hosp.) BAERTICH. 5732

**F. W. Chattaway**, *Die Bestimmung von Histidin und seine Ausscheidung bei normaler Schwangerschaft*. Die Störung der colorimetr. Histidin (I)-Best. in Harn durch Urate u. Phosphate kann durch genaue Einhaltung des geforderten  $\text{pH}$ -Wertes weitgehend eliminiert werden. Je nach Einstellung eines  $\text{pH}$ -Wertes über bzw. unter 5 werden 2 verschied. Farbstoffe erhalten. Laufende I-Best. im Harn im Verlauf einer n. Gravidität ergab durchweg höhere Werte als bei Nichtgraviden. Ein Maximum wurde im 5. Graviditätsmonat gefunden. (Biochem. J. 39. XL—XLI. 1945.) KRUSEN. 5732

**E. Gèro**, *Ausarbeitung einer Methode zur colorimetrischen Bestimmung von Epicatechin*. Zur Best. von Epicatechin (I) wird die wss. Lsg. (2  $\text{cm}^3$ ) mit 20 %ig. Sodalslg. (5  $\text{cm}^3$ ) vermischt u. nach 30—35 Min. die Farbintensität (Blaufilter) gemessen. Die anfängliche rosaviolette Färbung geht während dieser Zeit in eine orangefarbene über. Zur Best. in Urin werden zwecks Ausschaltung nicht auf I beruhender Färbungen die Absorptionswerte X u. M 15—30 Sek. bzw. 1 Std. nach Alkalizugabe ermittelt. M—X entspricht dann annähernd der auf I beruhenden Absorption. Die Meth. erlaubt die Best. von 5—50  $\gamma$  I mit einer Genauigkeit von ca. 10%. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 861—67. Okt./Dez. 1946. École des Hautes-Études, Labor. de Physiol. de la Nutrition.) K. MAIER. 5732

**S. W. F. Hanson, G. T. Mills und R. T. Williams**, *Eine Untersuchung der Bestimmung von Glucuronsäure durch die Naphthoresorcinreaktion mit photoelektrischem Absorptiometer*. Zu 2  $\text{cm}^3$  der 10 bis 80  $\gamma$  enthaltenden Probe werden 2  $\text{cm}^3$  0,25 %ig. Resorcinlsg. (in dunkler Flasche bei 0° eine Woche haltbar) u. 3  $\text{cm}^3$  konz. HCl im Reagenzglas gemischt u. im sd. Wasserbad 2 Std. erhitzt, 10 Min. Abkühlen in Eis, Schütteln mit 5  $\text{cm}^3$  Amylalkohol durch 15 Sek. Überführen in Scheidetrichter unter Nachwaschen mit 5  $\text{cm}^3$  Amylalkohol, Abtrennen des Amylalkohols u. Auffüllen desselben auf 11  $\text{cm}^3$  mit etwas Alkohol. Unter Benutzung einer Eichkurve wird der Geh. der Probe mittels des SPEKKERSchen photoelektr. Absorptiometers unter Verwendung eines Orangefilters Ilford 607 bestimmt. Einwagen von 1-Methylglucuronsäure, d-Isomethylglucuronsäure, p-Amino-o-sulfonamidophenylglucuronsäure, p-Aminophenylglucuronsäure, m-Aminophenylglucuronsäure, Pregnan-diolglucuronsäure wurden gut wiedergefunden, während o-Aminophenylglucuronsäure, o-Amino-p-sulfonamidophenylglucuronsäure u. Eucanthinsäure zu niedrige Werte (zu kurze Erhitzung bei der Routinemeth.) ergaben. Ggw. von Glucose oder Fructose wirkt störend, Beseitigung durch Hefe stieß auf Schwierigkeiten. Die n. Tagesausscheidung des Menschen an Glucuronsäure betrug 1 g, die des Kaninchens 0,14—0,15 g. (Biochem. J. 38. 274—79. 1944. Liverpool, Univ., Dep. of Biochem.) JUNKMANN. 5732

**E. J. King, M. Gilchrist und A. L. Tarnoky**, *Ausscheidungsprodukte des Mepacrin; eine spektrophotometrische Untersuchung*. Vff. extrahierten größere Urinmengen von Menschen, die Mepacrin (Atebrin) (I) zu sich genommen hatten, aus alkal. Lsg. mit Äthylendichlorid u. isolierten hieraus chromatograph. 7 Fraktionen, die sie spektrophotometr. untersuchten. Die beiden größten Fraktionen wurden als unverändertes I erkannt (Mischschmelzpunkt), während die Absorptionskurven der übrigen denen gewisser Deriv. des Diphenylamins sehr ähnlich sahen. Vff. glauben, daß diese Fraktionen Spaltprod. des Acridin-Ringes enthielten. (Biochem. J. 40. III. 1946.) HELGE. 5732



**Ziro Nakamiya**, *Über die spektrographischen und photometrischen Bestimmungen von Uroporphyrin*. Porphyrin aus dem Harn eines Hämatorporphyria congenita-Patienten wird methyliert u. dreimal rekristallisiert. An den daraus durch Verseifung des Methylresters erhaltenen reinen Uroporphyrin (I)-Kristallen wird für  $410 \text{ m}\mu$  ein Extinktionskoeff.  $E = 2998$  gemessen, mit dessen Hilfe quantitative Bestimmungen des I spektrograph. sowie mit Hilfe des PULFRICH-Photometers (Filter  $S_{53}$  u.  $S_{55}$ , Eichung mit reinem I) erfolgreich durchgeführt wurden. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1080—84. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 21. 17. März 1942. [Auszug: engl.] RUDOLPH. 5732

**C. Rimington**, *Methode zur quantitativen Bestimmung von Uroporphyrin in pathologischen Urinen*. Urin wird mit HCl versetzt (1% im Endansatz), über Nacht stehengelassen oder 1 Std. im Wasserbad erhitzt. Eine Probe von 1—3 ml, die etwa 2—20  $\gamma$  Porphyrin (I) enthalten soll, wird im Zentrifugenglas mit 1%ig. HCl auf  $5 \text{ cm}^3$  verdünnt, 0,7 g säuregewaschener Kieselgur zugesetzt, kräftig geschüttelt u. zentrifugiert. Das Adsorbens wird dann mit 2 Teilen 1%ig. HCl u. 1 Teil W. gewaschen. I wird durch dreimaliges Aufnehmen mit je  $7 \text{ cm}^3$  0,1 n NaOH u. Umrühren eluiert. Das vereinigte Eluat wird auf  $25 \text{ cm}^3$  aufgefüllt. Kieselgurreste können eine Trübung bewirken. Durch längeres Stehenlassen wird die Lsg. klar. Proben von dieser Lsg. werden mit 0,1 n NaOH verdünnt u. der I-Geh. mit einem Fluoreszenzkomparator gemessen. Die optimale I-Konz. liegt bei etwa  $0,25 \gamma/\text{cm}^3$ . Die Meth. bestimmt sowohl Uro- wie Copro-I. Copro-I kann auch einzeln bestimmt werden durch Ae.-Extraktion des Eluats oder des ursprünglichen Urins. Der Uro-I-Geh. ergibt sich aus der Differenz beider Bestimmungen. (Biochem. J. 37. VIII. Sept. 1943.) SCHELER. 5732

**L. Seekles, E. Havinga und R. Bijkerk**, *Ultramikroanalyse. 3. Mitt. Über eine Methode zur Anreicherung von Kupfer durch selektive Adsorption und über die Zerstörung von organischem Material zur Kupferbestimmung*. (2. vgl. C. 1943. I. 1196.) Vff. beschreiben eine einfache Meth. zur Best. von Cu in organ. Material. Das zu untersuchende Material (Gewebe, Haut etc.) wird naß mit konz.  $\text{HNO}_3$  u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verascht. Aus der Veraschungslsg., die Cu oft nur in geringen Mengen enthält, wird Cu durch Filtration über mit Na-Stearat imprägnierter Watte u. nachfolgender salzsaurer Elution angereichert u. kann nun im Eluat colorimetr. best. werden. Zu beachten ist, daß die Veraschung der organ. Substanz sehr intensiv durchgeführt werden muß, da kleine Reste unzerstörten organ. Materials die Adsorption des Cu an der mit Stearat getränkten Watte stören, ebenso wird die Adsorption durch die Ggw. von Glycin u. Citronensäure gestört. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64. 296—302. Nov. 1945. Utrecht, Rijksuniv., Labor. voor Med.-Vet. Chem.) FRETZDORFF. 5750

**Louis A. Strait**, *Eine einfache Anregungsquelle für quantitative spektrochemische Analyse. Analyse von Pb in Geweben*. Modifizierung der früher (vgl. C. 1941. I. 1711.) beschriebenen Meth., wobei die Probe auf dünnes Papier aufgebracht ist, das nach vorheriger Trocknung um eine der Elektroden gewickelt wird. Angeregt wird mit einem 5000 Volt—3 kVA-Transformator, dessen Sekundärstrom 150 mA beträgt. (Physic. Rev. [2] 62. 305. 1.—15/9. 1942. Univ. of California.) SCHÖTTLER. 5750

**Esther Peterson Daniel, Elizabeth M. Hewston und Marian W. Kies**, *Spektrographische Analyse von Rattengeweben auf aufgenommenes Vanadium*. Die Gewebe wurden mit  $\text{HNO}_3$  aufgeschlossen, 2 mg des Rückstandes in der Vertiefung einer V-freien Graphitelektrode mit 0,03 ml einer 0,1% Cr enthaltenden Lsg. versetzt u. bei einem Elektrodenabstand von 4 mm mit einem Lichtbogen von 10 Amp. u. 50 V. (20 Sek.) u. einem Quarzspektrographen Spektren aufgenommen. Die relative Schwärzung der Linien  $3185,406 \text{ \AA}$  des V u.  $3188,0 \text{ \AA}$  des Cr diente nach Eichkurven (getrennt für Knochen u. Zähne, Muskeln u. Eingeweide) zur Best. des V-Geh. (1—200 Teile/Million), der mit der den Ratten verfütterten V-Menge zunahm. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 921—22. 15/11. 1942. Washington, D. C., U.S. Dep. of Agric., Bur. of Home Econ. und Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.) BLUMRICH. 5750

**E. M. Scott**, *Die Bestimmung von Eisen in Geweben*. Zur Best. werden  $0,5 \text{ cm}^3$  60%ig.  $\text{HClO}_4$  u. die gleiche Menge konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 0,5 g Gewebe in einem Gefäß verdampft. Der Rückstand wird in  $2,5 \text{ cm}^3$  5%ig.  $\text{HNO}_3$  durch Kochen während 15 Sek. gelöst. Dazu werden  $1,0 \text{ cm}^3$  konz. HCl,  $5,0 \text{ cm}^3$  W. u.  $2,0 \text{ cm}^3$  20%ig.  $\text{KSCN}$ -Lsg. hinzugegeben. Darauf wird unmittelbar die opt. Dichte bei den Wellenlängen von 540 bis  $450 \text{ m}\mu$  bei Intervallen von  $10 \text{ m}\mu$  in einem BECKMANN-Spektrophotometer bestimmt. Die abgelesenen Ergebnisse ergeben, geteilt durch best.

Faktoren (vgl. Orig.), die Menge an Fe in  $\gamma$ . Man kann Werte zwischen 0 u. 70  $\gamma$  mit einer Genauigkeit von 0,2  $\gamma$  best. bei einer Menge von 0,1 cm<sup>3</sup> Blut oder 0,2 g Leber. Bei der vom Vf. noch angegebenen Mikrometh., die nach dem gleichen Prinzip durchgeführt wird (es wird nach Zugabe des KSCN noch 3,5 cm<sup>3</sup> Isoamylalkohol zugesetzt), kann man Mengen zwischen 0 u. 15  $\gamma$  Fe bei einer Genauigkeit von 0,05  $\gamma$  in 0,01 cm<sup>3</sup> Blut oder 0,1 g Muskel bestimmen. (Arch. Biochemistry 6. 27—32. 1945. Pittsburgh, Univ., Dep. of Chem.) BAERTICH. 5750

**Paul B. Hamilton**, *Gasometrische Bestimmung des Glutamin-Aminosäure-carboxyl-Stickstoffs in Plasma und Gewebefiltraten durch die Ninhydrin-Kohlenstoffdioxid-Methode*. Glutamin (I) läßt sich quantitativ best. durch die Differenz, die sich aus der Ninhydrin-CO<sub>2</sub>-Meth. (VAN SLYKE, DILLON, MAC FADYEN, HAMILTON, C. 1943. I. 2520.) ergibt mit u. ohne 90 Min. langem Erhitzen auf 100° bei pH 6,5. Beim Erhitzen geht I in NH<sub>3</sub> u. Pyrrolidincarbonsäure über, die auf die Ninhydrin-CO<sub>2</sub>-Meth. nicht mehr anspricht. Die Unterss. zeigten, daß NH<sub>3</sub>, Glucose, Brenztraubensäure, Acetessigsäure, Pyrrolidincarbonsäure, Asparagin, I-Säure u. andere freie Aminosäuren die Best. des I nicht stören, dagegen Glutathion, Ascorbinsäure u. Harnstoff entfernt werden müssen. Zur Best. im Blutplasma wird der letztere mit Urease zerstört, wobei Bromthymolblau als Indicator zugegeben wird, da der pH 7 nicht überschritten werden darf, um eine Zerstörung des I auszuschließen. Das Plasma u. die Urease werden mit Pikrinsäure gefällt u. aus dem Filtrat nach Entfernung von Glutathion u. Ascorbinsäure durch Fällung mit neutralem Pb-Acetat I bestimmt. Bei Geweben ist eine Ureaseinw. unnötig, da Harnstoff kaum vorhanden ist, sondern es kann direkt mit Pikrinsäure gefällt werden. Zugaben best. I-Mengen zum Plasma u. zu Geweben wurden nahezu quantitativ wiedergefunden, wobei jedoch ein geringer Korrekturfaktor zur Berücksichtigung des CO<sub>2</sub> aus anorg. Carbonaten angebracht werden mußte. (J. biol. Chemistry 158. 375—95. April 1945. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res., Hosp.) E. BECKER. 5750

**Paul B. Hamilton**, *Glutamin: Ein Hauptbestandteil der freien  $\alpha$ -Aminosäuren in tierischen Geweben und im Blutplasma*. Mit Hilfe einer vom Vf. beschriebenen Meth. (vgl. vorst. Ref.) sowie des Amino- u. Amid-N wurde der Geh. an Glutamin (I) bzw. I-ähnlicher Substanzen bei verschied. Substraten untersucht. Im Plasma des Menschen u. Hundes beträgt der I-Carboxyl-N etwa 17—25% des gesamten Carboxyl-N; dieses entspricht einem I-Geh. von 4—20 mg pro 100 cm<sup>3</sup>. Weiter wurden Gewebeteile des Hundes untersucht, wie Gehirn, Leber, Niere, Darm, Milz, Lunge, Gebärmutter u. Muskeln. Im allg. wurde ein hoher I-Geh. gefunden, der beim Herzmuskel mit 225 mg pro 100 g, entsprechend 56% der freien Aminosäuren den höchsten Wert ergab u. bei der Niere mit 11,3 mg pro 100 g, entsprechend 4,8% den niedrigsten. (J. biol. Chemistry 158. 397—409. April 1945. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res., Hosp.) E. BECKER. 5750

**M. John Boyd und Karl Bambach**, *Polarographische Bestimmung von Formaldehyd in biologischem Material. Anwendung auf die Bestimmung von Serin*. (Vgl. C. 1946. II. 1612.) Vf. hydrolysieren Serin enthaltendes biol. Material, dest. den entstandenen Formaldehyd ab u. best. ihn quantitativ durch Polarographie. Die Übereinstimmung mit colorimetr. Methoden ist gut. Weniger als 3 mg Formaldehyd können noch best. werden. Der Elektrolyt besteht aus 0,05 n KOH u. 0,1 n KCl. Acetaldehyd stört nur in extrem großen Mengen. Die Meth. braucht nicht auf Formaldehyd aus Serin beschränkt zu werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 314—15. 15/5. 1943. Cincinnati, Ohio, Univ., Coll. of Med.) HEYNS. 5750

**Camillo Artom**, *Eine quantitative Bestimmungsmethode für Äthanolamin und Serin als eine Grundlage für die Bestimmung von Phosphatidyl-Äthanolamin und Phosphatidyl-Serin in Geweben*. Da Serin (I) u. Äthanolamin (II) enthaltende Phospholipide in tier. Gewebe gemeinsame Komponenten sind, best. Vf., nach vorhergehender Adsorption von II an Permutit, den mit NaJO<sub>3</sub> aus I nach OH · CH<sub>2</sub>—CH · NH<sub>2</sub>—COOH + NaJO<sub>3</sub> = HCOH + CHO—COOH + NH<sub>3</sub> + NaJO<sub>3</sub> freigemachten NH<sub>3</sub>. Verf.: 10—15 g Gewebe werden mit kaltem A. dehydriert, mit sd. A. extrahiert, der Rückstand in Chlf. gelöst, das Lösungsm. entfernt u. der Rest 3 Std. mit 6 n HCl in Methanol am Rückfluß gekocht. Nach vollständiger Entfernung der HCl wird der Rest in 5 cm<sup>3</sup> W. gelöst u. die Lsg. dreimal mit Äe. oder PaE. extrahiert. Das Filtrat der wss. Lsg. wird auf 12 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. 4 cm<sup>3</sup> dienen zur Best. der Summe von II-I u. 8 cm<sup>3</sup> nach Absorption von II an Permutit, zur Best. von I. Beide Fraktionen werden neutralisiert (Phenolphthalein) u. die NH<sub>3</sub>-Best. in der PARNAS-WAGNER App. ausgeführt. Die Lsgg. werden mit a) einem Tropfen Parafinöl, b) 3 cm<sup>3</sup> alkal. Borat-Lsg. (12,404 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> in 150 cm<sup>3</sup> 1 n NaOH gelöst),



c) 2 cm<sup>3</sup> 0,2 mol. Perjodsäure-Lsg. versetzt u. 7 Min. lang Dampf durchgeleitet. 1 cm<sup>3</sup> 0,005 n Thiosulfat-Lsg. (nach Leerwert korr.) = 0,303 mg II oder 3,75 mg Phosphatidyl-II = 0,525 mg I oder 3,95 mg Phosphatidyl-I. (J. biol. Chemistry 157. 585—94. Febr. 1945. Winston Salem, Bowman Gray School of Med., Wake Forest Coll.) SCHORRE. 5750

I. Manta und C. Sandru, *Über die Bestimmungsmethoden des Glutathions in Geweben*. Vff. ändern die *Glutathion* (I)-Best.-Meth. in Geweben nach BINET u. WELLER (C. 1939. II. 914 u. Bull. Soc. Chim. biol. 22. [1940.] 192) ab, indem sie die Jod- u. Thiosulfatlgg. durch eine 0,002 n Kaliumbiodat-Lsg. ersetzen. — Es wird festgestellt, daß die Best. des Gesamt-I durch Red. des oxydierten I mit Cyaniden keine befriedigenden Ergebnisse liefert. (Rev. științ. „V. Adamachi“ 32. 132—34. 1946. Sep. Cluj, Fac. de Medicina, Inst. Chimie Biologica.) H. ROTH/Cluj. 5750

G. Popják, *Colorimetrische Bestimmung von Gesamt-, freiem und Ester-Cholesterin in Gewebeextrakten*. Zur Best. des Gesamtcholesterins in A./Ae.-Extrakten von Geweben wird zunächst, um gebundenes Cholesterin (I) in Freiheit zu setzen, mit alkoh. KOH verseift, im Verseifungsgemisch I als Digitonid gefällt u. abgetrennt. Das Digitonid wird mit sd. Bzl. zersetzt, das Digitonin durch Fällen mit PAe. abgetrennt u. I nach LIEBERMANN-BURCHARD bestimmt. Um freies I in Gewebeextrakten zu best., müssen vor der Digitoninfällung die Phospholipide in der PAe.-Lsg. durch Zugabe von Aceton u. MgCl<sub>2</sub>-Lsg. entfernt werden. Anschließend kann dann das freie I wie oben best. werden. (Biochem. J. 37. 468—70. Okt. 1943. London, St. Thomas' Hosp., Med. School, Dep. of Pathol.) FRETZDORFF. 5750

Albert Greenberg und Dorothy Erickson, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Hämoglobin in Geweben*. Vff. teilen eine einfache Best.-Meth. für Hämoglobin bei Lungenödem mit, wobei 2 bis 4 g Organ mit 8 cm<sup>3</sup> Aceton 2 Min. bei 3500 U./Min. zentrifugiert werden; das Aceton wird verworfen u. 3 cm<sup>3</sup> einer verd. Säure (5%ig. HCl u. Eisessig) zugegeben. Sodann wird mit A.-Ae. vollständig extrahiert u. diese Mischung über Nacht bei 5° aufbewahrt, dann durch ein Filter in ein 100 cm<sup>3</sup> Gefäß gegeben. Es entsteht eine klare Lsg. von äther. Säure-Hämatin, dessen Absorption bei 635 m $\mu$  in einem EVELYN-Colorimeter best. wird. Bei Ziegenlungen wurden Werte von 900 u. 4000 mg% gefunden. (J. biol. Chemistry 156. 679 bis 682. Dez. 1944. Minneapolis, Minn., Univ., Dep. of Physiol.)

BAERTICH. 5750

J. Raymond Klein, *Die Bestimmung von Blut im Gewebe*. Die Best. von Blut in Geweben ist bes. dann von Bedeutung, wenn es sich um die Verteilung einer Substanz zwischen Blut u. Organ handelt. Die bisherigen Methoden beruhen auf dem Vgl. der Hämoglobin-Konz. u. seiner Derivv. im Blut u. in den Organen. Die vom Vf. ausgearbeitete Meth. beruht auf der spektrophotometr. Best. von Cyanmethämoglobin opt. klarer Lösungen. Diese werden durch Filtration der Organextrakte nach Zugabe von halb gesätt. Ammonsulfat-Lsg. erhalten. Bei Katzen werden folgende Werte (in cm<sup>3</sup>/g) gefunden: Gehirn 0,030, Herz 0,084, Niere 0,093, Leber 0,052, Lunge 0,147, Skelettmuskel 0,027 u. Milz 0,195. Die Werte für Skelettmuskel u. Herz sind zu hoch, da die Werte für Myohämoglobin dabei mit eingeschlossen sind. (Arch. Biochemistry 8. 421—24. 1945. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Psychol. and Biol. Chem.)

BAERTICH. 5750

H. M. Kalcar, *Spektroskopische Mikrobestimmung von Muskeladenylsäure*. Bei Einw. von *Deaminase* (I) nach SCHMIDT (Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 179. [1928.] 243.) auf *Muskeladenylsäure* (II) bei pH 5,9 sinkt die Absorption bei 2650 Å auf 40% ab, da das Maximum der gebildeten *Inosinsäure* bei 2500 Å liegt. Eine Abnahme der Absorption um ca. 10% ist gut nachweisbar. Bei einer II-Konz. von 5 · 10<sup>-5</sup> Mol entspricht dies einer Abspaltung von 0,07  $\gamma$  N. Die Bldg. von II bei Einw. von *Myokinase* auf *Adenosindiphosphat* (III) (2 III  $\rightleftharpoons$  *Adenosintriphosphat* + II) kann in Ggw. überschüssiger I ebenfalls nachgewiesen werden, während I allein keine Absorptionsänderung gibt. *Hejeadenylsäure* wird von I nicht desaminiert, so daß die Meth. für II u. *Diadenylsäure* spezif. ist. (Science [New York] 99. 131—32. 11/2. 1944. New York, Public Health Res. Inst., Dep. of Nutrition and Physiol.)

K. MAIER. 5752

Harold J. Magnuson und Emily B. Watson, *Mikrobestimmung von Arsen in biologischen Stoffen*. (Vgl. CHANEY u. MAGNUSON, C. 1941. II. 2119.) Vff. beschreiben eine verbesserte Meth., die sich bes. zur Serien-Best. von 1—100  $\gamma$  As in biol. Stoffen eignet. Die Meth. beruht auf dem Befund, daß As(V) bei der Dest. aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. mit KBr direkt als As(V) dest. u. auf der colorimetr. Best. des As(V) im Destil-

lat mit der Molybdat-Reaktion. — Ausführung der Best.: Man verascht die Proben (1—100  $\gamma$  As) mit  $H_2SO_4$  u.  $HNO_3$  u. etwas  $HClO_4$  (vgl. MORRIS u. CALVERY, C. 1938. I. 2416), spült mit etwas W. in einen 2-Hals-Kolben, erhitzt bis zur  $SO_3$ -Entw., setzt 5 ml W. zu, versieht mit Tropftrichter u. speziellem Mikrodestillationsaufsatz mit angeschmolzener U-Vorlage (vgl. Orig.; bei größeren As-Mengen genügt übliche App.), erhitzt zum Sieden, spült den Aufsatz mit 3 ml W. zurück, setzt einen Kühler auf, gibt durch den Tropftrichter 2 ml 30%ig. wss. KBr-Lsg. u. 2 ml W. zu, setzt 4 Min., spült das Destillat 2—3 mal mit je 2 ml W. in ein Reagensglas, versetzt mit 2 ml Reagens (1 g  $NH_4$ -Molybdat in kalter Mischung von 10 ml konz.  $H_2SO_4$  u. 40 ml W. gelöst u. auf 100 ml aufgefüllt) u. 2 ml 0,05%ig. wss.  $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ -Lsg., erhitzt 10 Min. in sd. W., kühlt, füllt auf 25 oder 35 ml auf u. photometriert mit passendem Filter (bei KLETT-Colorimeter 690  $m\mu$ -Filter;  $\lambda_{max}$  des Farbstoffs 840  $m\mu$ ). — Fehlergrenzen nach Best. an Standard-As(V)-Lsgg. u. an Gesamtblut bei  $< 3 \gamma$  As(V) 10%, bei  $> 3 \gamma$  As(V) 5%. — Vff. finden bei der Dest. von As(V) nur As(V) in der Vorlage, bei der Dest. von As(III) hingegen ca. 30% davon wieder als As(III). As(V) dest. wahrscheinlich als ein gegen W. instabiles  $AsBr_5$  über. In verschied.  $H_2SO_4$ -Präpp. wird ein von einer nicht identifizierbaren Verunreinigung verursachter u. bis zu 3  $\gamma$  As entsprechender Blindwert beobachtet. Bei Ggw. von viel P gelangen kleine Mengen in das Destillat. Die Störung kann durch erneutes Eindampfen des Destillats mit 2—3 ml konz.  $HNO_3$  u. 5 ml konz.  $H_2SO_4$  bis zur  $SO_3$ -Entw. u. Wiederholung der Dest. behoben werden. Sb stört nicht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 339—41. 19/5. 1944. Baltimore, Md., Johns Hopkins Hosp., U.S. Publ. Health Serv., Venereal Disease Res. u. Post-Grad. Training Center.)

PRCHAL. 5764

Thorne M. Carpenter und Vladimir S. Coropatchinsky, *Ein modifiziertes Noynons Wärme-Diaferometer zur Analyse von Atmungsgasen*. Änderungen am Wärme-diaferometer von NOYONS (Ann. Physiol. Physicochim. biol. 13. [1937.] 909.) werden ausführlich beschrieben, mit dem der  $CO_2$ -Geh. u. die  $O_2$ -Abnahme der Atemgase mit einem empfindlichen Galvanometer best. werden, das in der Meßkammer die Widerstandsänderung von Pt-Drähten auf Grund der verschied. Wärmeleitung der zu vergleichenden Gase anzeigt. Die Genauigkeit des App. wird an Alkohol-Testen geprüft, wobei ein mittlerer Respirationkoeff. von 0,662  $\pm$  0,0084 gefunden wurde. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 159—63. 15/2. 1942. Boston, Mass., Carnegie Inst. of Wash., Nutrit. Labor.)

LUCHSINGER. 5780

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

A. Edgar Kroll, *Die Gauss'sche Formel bei chemisch-technischen Rechnungen*. Die GAUSSSCHE Integralformel kann mit Vorteil bei vielen chem.-techn. Berechnungen angewandt werden, so auf den Gebieten der Fließgeschwindigkeit, der Absorption, der Dest. u. der Kristallisation. (Chem. Engng. 53. 102—04. September 1946. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ.)

FRIEDEMANN. 5800

Anast. St. Konstas, *Neuer Ofen für die Verkohlung von Oliventrestern und Braunkohlen*. (Praktika Akad. Athenon 14. 457—65. 1939. [Orig.: griech., Auszug: dtseh.])

WINIKER. 5812

C. L. Lovell und George Karnofsky, *Planung von Wärmeaustauschern mit festen und flüssigen Körpern in der Strömung*. Es werden die Gleichungen aufgestellt zur Berechnung des Wärmeüberganges bei Wärmeaustauschern mit festen Körpern, die im Parallel- u. Gegenstrom auf konstante Temp. gebracht werden. Die Wärmeleitfähigkeit innerhalb der festen Körper wird berücksichtigt. Es wird angenommen, daß die festen Körper kugelförmig sind. Daher können die Gleichungen graph. nach der SCHMIDTSchen Meth., die an einem Schaubild näher erläutert wird, gelöst werden. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 391—97. April 1943.)

MIETHING. 5814

S. C. Collins, *Umschaltbare Wärmeaustauscher zum Reinigen der Luft für die Herstellung von Sauerstoff*. Die Reinigung von Luft von  $CO_2$  u. W. durch Abkühlung ist im allg. wenig zweckdienlich. Am besten ist noch das Verf. von FRANKL, bei dem zwei Gasströme in entgegengesetzter Richtung Kühltürme, die mit spiralförmig gewickelten Streifen von Wellblech gefüllt sind, durchstreichen. Das Verf. ist aber



nur für unreinen O<sub>2</sub> verwendbar. Besser sind Wärmeaustauscher, die nach dem Gegenstromprinzip arbeiten u. automat. umschaltbar sind. Zuerst kondensiert sich W., dann CO<sub>2</sub>, dann schalten sich Ventile automat. um u. lassen W. u. CO<sub>2</sub> in den Abfall-N entweichen. Wird Luft auf 10 Atmosphären u. —240° F. gebracht, so erzeugt der Wärmeaustauscher eine prakt. reine Luft; Spuren von CO<sub>2</sub> sind bedeutungslos. (Chem. Engng. 53. 108—09. Dez. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.)  
FRIEDEMANN. 5814

**Johannes Körting**, *Die Anwendung von technisch reinem Sauerstoff und mit Sauerstoff angereicherter Luft für gewerbliche und industrielle Öfen*. Die Anwendung von techn. reinem O<sub>2</sub> oder mit O<sub>2</sub> angereicherter Luft führt zu höheren Verbrennungstemp. u. damit zu lebhafterem Wärmeübergang. Großtechn. Verss. wurden bereits mit gutem Erfolg an Hochöfen ausgeführt. Auch am Konverter einer Hütte wird das Verf. prakt. angewandt. Der Siemens-Martinofen u. der ihm ähnliche Glasmelzofen für Starkgasbeheizung sowie Öfen, die mit kurzen Betriebszeiten arbeiten, könnten durch O<sub>2</sub> Anwendung technolog. Vorteile versprechen. Für Schweiß- u. Härteöfen sind lediglich wärmetechn. Vorteile zu erwarten. (Gas- u. Wasserfach 86. 377—83. 19/11. 1943. Karlsruhe.)  
F. SCHUSTER. 5816

**Millard H. La Joy**, *Verteilung der Kohlensäure in einem belüfteten Schornstein*. Aus Anlaß der Abschätzung der techn. Wirkungsweise der induzierten Belüftung eines Schornsteins mußten Unterlagen über die Verteilung des CO<sub>2</sub> in den strömenden Gasen über den Querschnitt des Schornsteins erarbeitet werden. Die Konstruktion der Schornsteinanlage, die Analytik der Unters.-Verf. u. die Ergebnisse werden besprochen. In teilweise recht unregelmäßiger Verteilung werden innerhalb eines Querschnittes CO<sub>2</sub>-Konz. von z. B. zwischen 2,0 u. 4,6% gefunden. (Univ. Minnesota, Inst. Technol., Engng. Exp. Stat., techn. Paper 1945. 1—27. Mai.)  
GERHARD GÜNTHER. 5816

**v. Lassberg**, *Anticalcibehandlung von verkrusteten Heizflächen*. Vf. empfiehlt die Verwendung des „Anticalcits“ — Rütgerswerke, Berlin — zur Reinigung von verkrusteten Heizflächen verschiedenster Art; falls die Krusten Gips enthalten, ist eine Vorbehandlung mit 10%ig. NaOH zweckmäßig, man erzielt metallblanke Heizflächen auch bei Kesselsteinansatz. (Papierfabrikant, Wbl. Papierfabrikat. 1943. 163—64. Aug. München, Stud. Ges. f. Sulfitablauge.)  
ECKHARD. 5816

**H. P. Meissner und Charles A. Stokes**, *Entwässern von Lösungsmitteln durch Aussalzen. Vorhersage des maximalen Entwässerungsgrades*. Aus Verss. mit Methyl-Äthyl-Keton u. 8 Salzen, wovon NaCl die beste Wrkg. zeigte, leiten Vf. an Hand der GIBBSschen Gleichung aus den Wasserdampfdrucken über den Salzsgg. ein Verf. zur Vorausschätzung der nach dieser Meth. maximal erreichbaren Entwässerung des Lösungsm. ab. — 11 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 816—20. 11/9. 1944. Cambridge, Mass., Mass. Inst. of Technol.)  
ECKHARD. 5818

**Sydney Ross und J. W. McBain**, *Schaumverhinderung in Lösungsmitteln, die bekannte Schäume enthalten*. In 2 wss. u. 3 nichtwss. Systemen wird die schaumverhindernde Wrkg. von 22 chem. Stoffen, sog. Additiven, untersucht. Als schaumbildende Stoffe wurden z. B. Aerosol OT/Triäthanolamin bzw. Diäthylenglykol, Triäthanolaminoleat/Triäthanolamin, Aerosol OT/W. herangezogen. Unter den Additiven befanden sich Phosphorsäureester substituierter Glykole, Ölsäureester, Carbitolmaleinat, Phenol, n-Butylphthalat. Die Ester erwiesen sich in einigen Fällen als brauchbare Entschäumer, ohne daß allerdings gesetzmäßige Beziehungen angegeben werden können. In einer theoret. Betrachtung über Schaumverhinderung wird hervorgehoben, daß die Additive nicht unbedingt in den schaubildenden Stoffen unlösl. sein müssen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 570—73. Juni 1944.)  
MEINE. 5818

**Ruth N. Weltmann**, *Thixotropes Verhalten von Ölen*. Mit einem speziellen Rotationsviscosimeter mit drehbarem Gefäß u. stehender Spindel, die durch eine senkrechte Feder gehalten wird, mißt Vf. verschied. Öle (von 1—800 Poises) bei verschied. Drehgeschwindigkeiten u. konstanten Temperaturen. Es wird gezeigt, daß die Drehkräfte bei steigender Geschwindigkeit u. Scherkraft mit zunehmender Zeit abnehmen, was auf die Änderung der zufälligen Verteilung der Moll. zurückzuführen ist. Nach Wiederherstellung des Ruheszustandes nehmen die Moll. nur langsam wieder die alte Verteilung ein. Die Messung der Viscosität unbekannter Öle soll deshalb möglichst innerhalb der Scherkräfte vorgenommen werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 424—29. 15/7. 1943. New York, Interchem. Corp.)  
MILLER. 5824

**Reynold C. Merrill jr., Bestimmung der mechanischen Stabilität von Emulsionen.** Eine quantitative Schnellmethode. Es werden die in der Literatur bekannt gewordenen Verff. zur Kennzeichnung der Stabilität von Emulsionen beschrieben u. dann die eigene Meth. des Vf. als schnell, genau, gut reproduzierbar u. vielseitig geschildert: Proben der zu untersuchenden Emulsionen (ca. 40 cm<sup>3</sup>) werden auf einer klin. Hochleistungszentrifuge (internationaler Typ SB, Geschwindigkeit bis 6000 U/Min., regelbar über Schiebewiderstand, Drehkonstanz  $\pm 20$  U/Min., Fliehkraft = 176 bis 2280fache Erdbeschleunigung) mit konstanter Drehzahl geschleudert u. in regelmäßigen Abständen die Dicke der abgeschiedenen inneren Phase gemessen. Aus wiederholten Messungen wird ein Zeit-Vol.-Diagramm gezeichnet. Die in der Arbeit verwendeten Emulsionen wurden stets frisch vor Vers.-Beginn auf einem Emulgator bereitet, zu Alterungszwecken abgestellte Systeme vor Nachprüfung auf dem gleichen Gerät nochmals abgemischt. Als innere Phase dienten *Dibutylphthalat*, *Bzl.*, *Cyclohexanol*, *Ricinusöl* u. a. (Dichte > bzw. < 1), als Emulgatoren *Palmölfetseife*, *Saponin*, *Aerosol T* (Di-[2-äthylhexyl]-ester der Sulfobernsteinsäure), *Pektin*, *Karaya-Gummi*, *Traganth* u. a. — Allg. zeigt sich, daß bei einer Vers.-Dauer von ca. 1—1,5 Std. sich die emulgierte Phase zunächst bis zu etwa  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  ihres Gesamt-Vol. mit konstanter Geschwindigkeit abscheidet, danach langsamer, u. daß zur Kennzeichnung diese anfängliche Linearität ausreicht. Es lassen sich, abhängig vom verwendeten Emulgator, spezif. Alterungseffekte feststellen, die auf das Meßergebnis Einfl. haben können (Einfl. von CO<sub>2</sub> u. Hydrolyse). Für die Stabilität einer Emulsion ist die Wrkg. des Emulgators wichtig; der Dichteunterschied zwischen innerer u. äußerer Phase erweist sich nicht in dem Maße als bestimmend, wie aus der bisherigen Literatur erwartet werden kann, deren Angaben auch sonst durch die Arbeit des Vf. nicht immer bestätigt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 743—46. 15/12. 1943. Albany, Calif., U. S. Dep. of Agric., Bureau of Ind. and Agricult. Chem., Western Regional Res. Lab.) DANNENBAUM. 5824

**W. Lautsch, Über Ionenaustauscher auf Lignin-Basis.** Ausgangsstoff für Kationenaustauscher sind hauptsächlich Ligninsulfonsäure u. auch isoliertes Lignin. Einführung bas. Gruppen in Lignin ergibt wirksame Anionenaustauscher mit spezif. Adsorptionsvermögen für Hochpolymere (Ligninsulfonsäure). Einführung von NH<sub>4</sub>-Gruppen mittels Addukten aus Epichlorhydrin u. cycl. tert. Aminen führt zu Anionenaustauschern mit Vermögen zur Neutralsalzsäure. Durch Nachbehandlung mit vernetzenden Mitteln kann Quellvermögen der Anionenaustauscher so beeinflusst werden, daß das Adsorptionsvermögen für niedermol. Säure erhalten bleibt, dasjenige für hochmol. Säuren aber ganz verschwindet. (Chemie 57. 149—54. 16/12. 1944. Heidelberg, Univ., Inst. f. Chemie des Holzes u. der Polysaccharide.) SCHEIFELE. 5826

**Howard L. Tiger und Sidney Sussman, Die Entsalzung von Lösungen durch einen zweistufigen Ionenaustausch-Prozeß.** Als H-Austauscher diente in erster Linie Zeo-Karb (I), eine sulfonierte Kohle, als Anionenaustauscher De-Acidite (II), ein aliph. Aminharz. In Dauerverss. (mehrere Hundert Beladungs- u. Regenerierzyklen) erwies sich I einem parallel eingesetzten Phenol-Formaldehydharz (Ia) II, verschied. arom. Aminharzen bezüglich Kapazitätskonstanz deutlich überlegen. Es zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Kapazität von I u. Ia von der Natur der Kationen u. Anionen in der zu entsalzenden Lsg. (für Ca<sup>2+</sup> u. Mg<sup>2+</sup> höhere Kapazität als für Na<sup>+</sup>, bei HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> größer als bei SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> u. Cl<sup>-</sup>). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Regenerierung führte im Falle von Ca-haltigen Lsgg. zu einer allmählichen Blockierung der Austauscheroberfläche durch CaSO<sub>4</sub>-Ablagerung. Für sehr salzhaltige Wässer wurde zwecks Herabsetzung des Gegenioneneffekts die Zumischung eines Teilstroms bereits entsalzten Ablaufs zum Roh-W. als vorteilhaft erkannt, im Falle bes. hohen Salzgeh. (Brack-W.) führte die zweimal wiederholte Filterung des Filtrats über das Zweifilter-Syst. zu einer beträchtlich höheren Ausbeute an voll entsalztem Wasser. Graph. Darst. des Regeneriermittelaufwandes in Abhängigkeit von Art u. Menge der Anionen in der Ausgangslösung. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 186—92. Febr. 1943. New York, N. Y., Permutit Co.) A. RICHTER. 5826

**Robert W. Atteberry und Donald S. Herr, Ausnutzbarkeitszeit eines molekulardehydratisierten Phosphates in Schwefelsäure.** Ausarbeitung einer analyt. Meth. mit Standard-Lsgg. zur Best. der Ausnutzbarkeit (50 % Hydratation) von Calgon, die, in n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25°, 28 Std. betrug. Es zeigte sich, daß zur Regeneration von Kationenaustauschern die Ggw. geringer Calgon-Mengen vorteilhafter ist als H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> allein. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 100. Jan. 1945. Philadelphia, Pa., Resinous Prodd. & Chem. Co.) ECKHARD. 5826



**A. R. Morcom**, *Strömung durch körnige Schichten*. Da der Druckabfall in einer Schicht gekörnten Materials bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten der Geschwindigkeit des strömenden Mediums u. bei hohen Werten ihrem Quadrat proportional ist, wird auf Grund theoret. Überlegungen ein allmählicher Übergang angenommen u. der Druckabfall als Summe von 2 Gliedern — proportional der ersten u. zweiten Potenz der Strömungsgeschwindigkeit — dargestellt. Zur Prüfung u. Bestätigung der aufgestellten Formel werden Verss. über die Strömungsverhältnisse von Luft, CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> durch Filterschichten verschied. Teilchengröße u. -form (Kugeln, Zylinder, unregelmäßig) ausgeführt. Bei einer best. Packungsart in der Filtersäule sind die Zahlenwerte für die Konstanten der angegebenen Gleichung bei den einzelnen Füllmaterialien nicht sehr verschieden. (Trans. Instn. chem. Engr. 24. 30—43. 1946.)

HENTSCHEL. 5830

**A. R. Kemp und W. G. Straitiff**, *Vakuum-Trocknungsgerät für unstabile polymere Stoffe*. Zur raschen Trocknung oxydationsempfindlicher, ungesättigter Hochpolymerer, wie z. B. Naturkautschuk u. biolog. Stoffe, läßt man unter Vakuum einen N<sub>2</sub>-Strom von etwa 78 Liter/Std. bei erhöhter Temp. (z. B. bei 50, 80 oder 110°) über die Substanz strömen. Der einer Bombe entnommene, weniger als 0,002 Vol.-% O<sub>2</sub> enthaltende N<sub>2</sub> erreicht über einen Strömungsmesser mit Dibutylphthalat u. einen Druckmesser den von 20 bis 150° heizbaren Vak.-Trockenschrank, in dem sich die Substanz befindet. Der Ofen besteht aus Stahl u. ist mit Cu u. Ni plattiert. Als Dichtung dient Pb. Über ein Manometer u. einen Dreiveggehahn geht der N<sub>2</sub>-Strom ins Hausvakuum oder über eine mit fester CO<sub>2</sub> in Aceton gekühlten Kühlfalle in eine Vakuumpumpe oder ins Freie. Das Hausvakuum ist zweckmäßig bei großen Mengen zu entfernender flüchtiger Stoffe oder bei Betrieb über Nacht anzuwenden. Bei 110° wurden in dem Gerät z. B. in 1/2 Std. 5% Feuchtigkeit aus „smoked sheets“ entfernt. Die Höhe des Vakuums ist von geringer Bedeutung, da zeitbestimmend die Diffusion u. nicht die Verdunstung der flüchtigen Bestandteile ist. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 387—89. Juni 1945. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Labor.)

H. J. SCHENCK. 5842

**P. van Linschoten**, *Die technische Verarbeitung von Gasgemischen*. Die der Abscheidung bestimmter Bestandteile eines Gasgemisches dienenden 4 Verff. werden im einzelnen erörtert: 1) Trennung durch Verflüssigung u. Fraktionierung; 2) Trennung eines oder mehrerer Bestandteile durch Lsg. in einem Lösungsm., mit dem das Gas gewaschen wird; 3) Abscheidung durch Absorption an einen festen Stoff; 4) Anwendung eines Katalysators zwecks Umsetzung eines oder mehrerer Bestandteile in andere Verbb., die mittels eines der Verff. 1—3 abgetrennt werden können. — Die zur Trennung der Bestandteile von Gasgemischen nach den genannten 4 Verff. verwendeten Geräte werden beschrieben. (Chem. Technik 1. 29—31. 15/10., 53—56. 15/11. 1945.)

WESLY. 5848

**J. Lindeboom**, *Die Absorption einiger Gase und ihrer binären Mischungen an Kohle in bezug auf die Regeneration von Neon-Röhren*. Zur Deutung der Tatsache, daß Ne mit geringen Spuren H<sub>2</sub> durch Absorption an A-Kohle bei der Temp. der fl. Luft gereinigt werden kann, wurden Absorptionsisothermen von H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> u. Ne sowie H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>- u. H<sub>2</sub>-Ne-Gemischen bei Temp. von —192 bis +257° u. Drucken von 10 bis 760 mm aufgenommen u. die Ergebnisse besprochen. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 877—90. Dez. 1946. Delft, TH, Anorg.-Chem. Labor.)

LUCHSINGER. 5848

**J. Mac Veigh**, *Theorie der elektrischen Gasreinigung*. Vf. gibt eine Theorie der elektr. Gasreinigung im Zylinderkondensator (Länge l, Radius R) mit der abschließenden Formel  $1 - \exp(-2v_R/v_1 \cdot l/R)$  für den Reinigungsgrad ( $v_R$ ,  $v_1$ , Radial- bzw. Longitudinalgeschwindigkeit). (Rev. Formac. Documentac. profes. 3. 14—22. 1944.)

AMBERGER. 5850

**L. W. Weickhardt**, *Stäube und Nebel in der Praxis chemischer Fabriken*. Kurze Zusammenfassung über Bldg. u. Stabilität von Aerosolen sowie über die techn. Möglichkeiten u. App. zur Beseitigung oder Minderung des Geh. von Gasen an fl. oder festen Schwebstoffen. (Soc. chem. Ind. Victoria [Proc.] 40. 251—59. April/Mai 1940.)

PAVEL. 5850

**Donald F. Othmer und Robert L. Ratcliffe jr.**, *Die Wiedergewinnung von Alkohol und Aceton durch Extraktion mit Lösungsmitteln*. Beschreibung einer Vorr. zur Wiedergewinnung von Aceton u. A. aus verd. wss. Lsgg. durch Extraktion mit Lösungsm., die mit W. nicht oder nur teilweise mischbar sind. Dest. u. Berechnung der aufzuwendenden Wärme. Infolge der vorausgegangenen Extraktion von Aceton u. A. ist die Dest.-Anlage kleiner als bei der unmittelbar erfolgenden

Destillation. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 798—805. Juli 1943. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.) WESLY. 5854

A. G. D. Emerson, *Die Einstellung des  $p_H$ -Gleichgewichtes in Rückkühlwassersystemen*. Vf. stellt Betrachtungen zu den Voraussetzungen an, die in einem Rückkühlwassersyst. eingehalten werden müssen, um stabile Bedingungen zu schaffen u. Korrosionen bes. durch freie Kohlensäure zu vermeiden. Es wird ein Syst. von Gleichungen zur Berechnung der entsprechenden  $p_H$ -Gleichgewichte aufgestellt. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 335—39. Dez. 1945. London, I. C. I. Ltd., Alkali Div., Alfloc Water Treatment Serv.) GERHARD GÜNTHER. 5858

D. S. Davis, *Ein Extraktionsnomogramm für von gelösten Stoffen freie Lösungsmittel*. Erläuterung eines Nomogramms, das für Extraktionsvorgänge im stufenweisen Gegenstrom bei Kenntnis der stoffspezif. Extraktionskonstanten für jeden gewünschten Extraktionseffekt die notwendige Zahl der Stufen abzulesen gestattet. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1014. Aug. 1942. Detroit, Mich., Wayne Univ.) GERHARD GÜNTHER. 5862

Norman Applezweig, *Eine Hochleistungs-Vorrichtung zur Extraktion von festen Stoffen*. Beschreibung einer kontinuierlich arbeitenden Extraktionsvorr. (Abb.) mit 22 Liter Fassungsvermögen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 472. Juli 1944. New York, N. Y., Debrulle Chem. Corp.) WESLY. 5862

Ralph Hossfeld, *Kontinuierlicher Flüssigkeitsextraktor für große Lösungsvolumina*. Das vom Verdampfer via Rückflußkühler kommende Lösungsm. (leichter als die in beliebig großem Kolben vorgelegte Lsg.) fließt in die obere Schicht, wird durch einen hohlen T-Rührer (Pumpe) unter die Lsg. gedrückt (Umlauf unter feiner Verteilung, gute Sättigung), sammelt sich oben u. läuft in den Verdampfer über. — Bedeutender Zeitgewinn gegenüber einmaligem Aufsteigen u. Ausziehen suspendierter Stoffe, die bei Benetzen durch das Lösungsm. durch ein Filter von Verdampfer abgehalten werden. Langsames Rühren ist nötig, wenn sich Emulsionen bilden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 118. 15/2. 1942. St. Paul, Minn., Univ., Div. of Agric. Biochem.) BLUMRICH. 5862

Karl E. Rapp, C. W. Woodmansee und J. S. McHargue, *Ein Laboratoriumsextraktor des Soxhlet-Typus für große Ansätze*. Hergestellt aus 2 55 gallonen A.-Fässern u. verschied. Rohrleitungen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 351. 15/5. 1943. Lexington, Ky., Kentucky Agric. Exp. Stat.) MOSLÉ. 5862

George Karnofsky, *Schnelle Lösung von Mehrkomponenten-Destillationsproblemen*. Aus der Meth. von HIBSHMAN (C. 1940. II. 3525.) werden 2 neue Verf. zur schnellen schrittweisen Ermittlung der Zus. von Dampf u. Fl. an theoret. Böden von Rektifiziersäulen entwickelt, die nur eine Arbeitskurve für alle Komponenten benutzen u. nur die Konstanz des Rückflußverhältnisses ober- u. unterhalb der Zuflußstelle des Gemisches voraussetzen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 839 bis 843. Juli 1942. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) BLUMRICH. 5864

A. Lovecy, *Eine verbesserte „Kjeldahl-Falle“ und Ammoniakdestillationsausrüstung*. Vf. beschreibt eine KJELDAHL-App., die im Hals des Dest.-Kolbens einen Einbau enthält, der die Dämpfe zwingt, etwa beim Kp. der Fl. in der Blase nochmals durch ihr eigenes Kondensat durchzutreten. Hierdurch wird das Überreißen von nichtflüchtigem Alkali mit Sicherheit vermieden. Tests wurden ausgeführt, indem  $\text{HNO}_3$ -Lsgg. nach DEVARDA red. wurden. Nach Ausführung der KJELDAHL-Dest. wurde mit der gleichen  $\text{HNO}_3$  zurücktitriert. Bei Red. von 10—50 cm<sup>3</sup> n/10  $\text{HNO}_3$  ist eine Genauigkeit von 0,3% ohne Schwierigkeiten zu erreichen. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 224—26. Aug. 1946. Woolwich, Armament Res. Dep.) GERHARD GÜNTHER. 5864

Edward Ledoux, *Kontinuierliche Trocknung adsorbierender Stoffe*. Bei der kontinuierlichen Trocknung tritt das feuchte Trockengut an der einen Seite des Trockenofens ein u. verläßt es trocken am anderen Ende. Die Luft tritt am Austrittsende des Trockengutes ein u. am Eintrittsende aus, durchläuft also den Ofen im Gegenstrom. Vf. berechnet mathemat. die nötige Ofenlänge für isotherm. u. für adiab. Trocknung. (Chem. Engng. 53. 109—10. Sept. 1946. Philadelphia, Pa., Attapulgas Clay Co.) FRIEDEMANN. 5874

F. Demarles, *Industrielle Temperaturmessung*. Die Einstellung von Glas-, Dilatations-, Tensions-, Widerstandsthermometern u. Thermoelementen ohne u. mit Umhüllungen u. Schutzrohren hängt von der Wärmezuführung aus dem Medium u. dem Wärmeverlust an die Umgebung ab (therm. Gleichgewicht). Der Einfl. von Formen, Dimensionen u. Lagen der Geräte, ihrer Abschirmung, Isolierung usw.



auf die Wärmeübertragung durch Strahlung, Leitung u. Konvektion zum u. vom temperaturempfindlichen Teil u. Maßnahmen zur Verringerung der Meßfehler (bes. bei Gasen als Medium) werden untersucht. (Mesures 9. 197—205. Aug. 1944.)

BLUMRICH. 5886

George E. Holmes, *Viscositätskontrolle im Betriebslaboratorium*. Nach Ausführungen über die Begriffe Viscosität, Plastizität u. Thixotropie werden die Viscosimeter nach OSWALD, FORD u. ähnliche Typen u. das Kugelfallviscosimeter besprochen u. bes. die Temperaturkontrolleinrichtungen behandelt. (Manufact. Chemist 15. 432—36. Dez. 1944.)

PH. FRESSENIUS. 5886

A. L. Read, *Der Viscositätsindex*. Allg. Betrachtungen über die Genauigkeit (Wiederholbarkeit) der Best. der Viscosität, ihre erlaubten Abweichungen u. die Begrenzung der Best. der Viscosität. Bes. App. werden nicht beschrieben. Der Viscositätsindex wird als eine empir. Zahl hingestellt, die die Wrkg. der Temp. auf die Viscosität eines Öles zum Ausdruck bringt. (Pétrole Lloyd franç. 6. 77. Mai 1943.)

ROSENDAHL. 5886

Lyman H. Allen jr., *Justierung automatischer Regler*. Es wird ein neues Verf. beschrieben zur Ermittlung der besten Einregulierung automat. Regler mit Hilfe der „Reaktionskurve“. An Hand prakt. Beispiele wird es verglichen mit dem vorherveröffentlichten (Ind. Engng. Chem. ind. Edit. 35. [1943.] 1223.) Regelverf. nach Höchstempfindlichkeit. Beide Meth. sind einander prakt. gleichwertig. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 687—93. Aug. 1944. Marcus Hook, Pa., Am. Viscose Co.)

ECKHARD. 5888

N. L. Heikes, *Regulator zur kontinuierlichen Mischung von zwei Gasen bei konstantem Druck und konstantem Strömungsverhältnis*. Vf. beschreibt die Konstruktion u. Arbeitsweise eines Regulators, mit dem zwei Komponenten einer Gasmischung bei konstantem Druck u. konstantem Strömungsverhältnis in den Rk.-Raum gepumpt werden können, unabhängig von Veränderungen im Rk.-Raum, von der Pumpengeschwindigkeit, dem Grad der chem. Rk., dem Anfangsdruck u. von verschied. schnellen Verbrauch der beiden Gase. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 133—34. 15/2. 1943. Emeryville, Calif., Shell Development Co.)

MAX SCHMIDT. 5888

B. R. Warner, *Eine verbesserte Druckregulierungsvorrichtung*. Es wird eine Druckregulierungseinrichtung beschrieben, die über einen großen Druck- u. Strömungsbereich arbeitet. Die Grenzbedingungen für die Verwendung der App. werden mathemat. u. graph. dargestellt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 637—38. Okt. 1943. Pittsburgh, Pa., Bureau of Mines, Central Exp. Station.)

BRAASCH. 5888

Allen L. Alexander, Peter King und J. E. Dinger, *Gerät zur Bestimmung der Dicke von nichtleitenden Überzügen auf nicht-magnetischen Metallen*. Schnelles, reproduzierbar u. zerstörungsfrei arbeitendes Verf., das aber eine mindestens 6,3 cm<sup>2</sup> große plane Fläche zur Voraussetzung hat. Es benutzt die Tatsache, daß sich in einem variablen Schwingungskreis die Induktivität durch in der Nähe befindliches nichtmagnet. Metall proportional zu dessen Abstand ändert. Die Induktivitätsänderung wird durch einen geeichten Kondensator kompensiert, bis die Differenzstöne gegenüber einem zweiten Schwingungskreis verschwinden. Empfindlichkeit ca. 0,3  $\mu$ . Durchschnittliche Abweichung von Mikrometer-Ablesung ca. 6,5  $\mu$  bei etwa 40  $\mu$  Filmdicke. 2 Dickenbereiche: 0—250  $\mu$  u. 0—625  $\mu$ . (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 389—93. Juni 1945. Washington, D. C., Marine-Forschungslabor.)

H. J. SCHENCK. 5888

Victor Mathien, *Die umfassende Anwendbarkeit des Differential-Dilatometers mit photographischer Aufzeichnung nach Chevenard*. Das 1916 entwickelte Differential-Dilatometer nach CHEVENARD läßt sich für alle metall. u. nichtmetall. Werkstoffe verwenden. Die App. ist einfach u. zuverlässig. Die Verbreitung des Gerätes ist gehemmt worden, weil die Kurvenauswertung schwierig ist. Durch Fluchtlinientafeln wird diese Arbeit so vereinfacht, daß die Anwendung überall möglich ist. (Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts. appl. Ind. [8] 18 (85). 57—71. 1942.)

DEUTSCH. 5888

E. W. F. Gillham, *Bestimmung von Schwefeloxiden in Abgasen*. Vf. beschreibt zuerst den Anwendungsbereich der bisher bekannten Meth. zur Best. von SO<sub>2</sub> u. SO<sub>3</sub> u. schlägt dann ein neues Verf. vor, nach welchem diese S-Verbb. unter sauren Vers.-Bedingungen absorbiert werden. Durch Absorption von SO<sub>3</sub> in dest. W. kann die Absorption u. anschließende Oxydation von SO<sub>2</sub> vernachlässigt werden. SO<sub>2</sub>

wird in  $H_2O_2$  absorbiert, nachdem vorher  $SO_3$  entfernt worden ist. Nach vollendeter Absorption wird die Säure der Absorptionsfl. vor u. nach der Oxydation bestimmt. Der S-Geh. wird nach der Palmitat-Meth. ermittelt. Genaue Analysenmeth. mit Vergleichsverss. im Original. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 370—72. Nov. 1946. Metropolitan Borough of Fulham Electricity Dep.)

K. O. MÜLLER. 5888

**E. W. F. Gillham**, *Automatische Bestimmung von Schwefeltrioxyd in Industrie-Abgasen.* (Vgl. vorst. Ref.) Anschließend an die Arbeiten von W. FRANCIS, M. C. MORLEY u. E. W. F. GILLHAM (vgl. C. 1939. I. 3038) stellt Vi. fest, daß saure Schwefeloxyde aus Industriegasen durch  $H_2O_2$  nicht völlig absorbiert werden, während  $SO_2$  vollständig aufgenommen wird. Durch Einbau von benetzten Glasfritten wurde die Absorption dann komplett. Dest. W. absorbiert  $SO_3$  u. Spuren  $SO_2$ , die durch Blasen mit schwefeloxydfreien Abgasen wieder entfernt werden. Beschreibung einer App., die allen Betriebsbedingungen angepaßt ist, u. bei der durch Messung der elektr. Leitfähigkeit der Waschl. eine selbsttätige Registrierung des Geh. an  $SO_2$  u.  $SO_3$  in Industrieabgasen gewährleistet ist. App., Bild u. Beschreibung im Original. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 405—09. Dez. 1946.)

K. O. MÜLLER. 5888

**C. C. de Witt**, *Korrelation von Daten über Reaktionsgeschwindigkeiten.* Die bei der Beschreibung des zeitlichen Verlaufs techn. Prozesse häufig vorkommenden S-förmigen Summenprozentkurven können durch Funktionen der Form  $y = \exp[-\exp F(x)]$  oder der Form  $y = [1 + \exp F(x)]^{-1}$  mit einfachen (z. B. linearen) Funktionen  $F(x)$  approximiert werden. Ausgehend von Kurven für den zeitlichen Verlauf von einfachen Filtrovorgängen werden für eine Reihe von aus verschied. Anwendungsgebieten stammenden prakt. Beispielen, welchen ein langsames Anlaufen, danach ein schnellerer Verlauf u. schließlich wieder ein langsames Abklingen gemeinsam ist, solche Annäherungen durchgeführt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 695—700. Juni 1943.)

LENZ. 5896

**Ralph E. Dunbar** und **Melvin R. Arnold**, *Darstellung und Reaktivierung von Kupfer-Chromoxyd-Katalysatoren.* Es wurden neue Trägersubstanzen für *Cu-Cr-Oxyd* (I), der *Celite-Carrier Typ VII* u. *Karborundum* in Form von Pillen oder als Granulat, gefunden, die bei der Dehydrierung der Alkohole geeignet sind. Eine neue Meth. zur Herst. von I ergab einen Katalysator von der üblichen Anfangsaktivität. Bei längerem Gebrauch verlor er jedoch seine Aktivität rascher als andere. Durch Erhitzen u. anschließende Wäsche mit Essigsäure gelang es, die Katalysatoren zu aktivieren oder nach Gebrauch zu regenerieren. Als Testobjekt für die Aktivitätsbestimmungen diente Butanol-(1). (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 441. Juli 1944. Fargo, N. D., North Dakota Agric. Coll.)

RÜHLMANN. 5904

## II. Betriebsschutz. Feuerschutz.

**E. Wendell Hewson**, *Atmosphärenverunreinigung durch Großindustrie.* Durch eingehende meteorolog. Unters. wurde festgestellt, daß bei best. Wetterlagen die Diffusionsgeschwindigkeit von  $SO_2$  groß genug ist, um pflanzenschädigende Konz. beim Abblasen von  $SO_2$  vermeiden zu können. Das darauf gegründete u. im Columbia-Tal bei Trail prakt. erprobte Verf. wird näher beschrieben u. seine Anwendbarkeit in anders gelagerten Fällen erörtert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 195 bis 201. März 1944. Toronto, Ontario, Meteorolog. Serv. of Canada.)

ECKHARD. 5930

**H. Nitka**, *Über die Entstehung, die Beseitigung und die Gefährlichkeit elektrostatischer Aufladungen.* Auszug aus der C. 1942. I. 2965. referierten Arbeit des Verfassers. (Chem. Fabrik 14. 211—14. 31/5. 1941. Wolfen, Filmfabrik.)

GERHARD GÜNTHER. 5944

**Alfred Salazar** und **Leslie Silverman**, *Neue Methode zur Bestimmung freier Kieselsäure in technischen Stäuben.* Bei der Differenzierung von Stäuben hat man zu unterscheiden zwischen gebundener u. freier  $SiO_2$ . Zur Trennung werden von der auf  $10 \mu$  zerkleinerten Probe eine genau gewogene Menge mit W. verrührt u. zur Entfernung von Luft auf der Heizplatte erwärmt. Darauf wird mit dem gleichen Vol. konz. HCl unter Bedecken mit einem Uhrglas längere Zeit gekocht, nach dem Verdünnen mit genügend W. versetzt u. nach dem Absetzen klar filtriert. Das Unlösliche wird verascht u. gewogen. Nach Überführung in den Glühverstaubungsapp. (s. Original) wird in der Acetylen-Luftflamme stark geglüht u. der Staub elektro-



stat. niedergeschlagen. Bei der mkr. Unters. zeigt freie SiO<sub>2</sub> (Quarz u. dgl.) im polarisierten Lichte die übliche markante Struktur, während gebunden gewesene SiO<sub>2</sub> als amorpher Glasfluß anfällt. (J. ind. Hyg. Toxicol. 25. 139—48. April. 1943. Boston, Mass., Dep. of Ind. Hyg.) GRIMME. 5948

### III. Elektrotechnik.

**Felix L. Yerzley**, *Elektrische Eigenschaften von Neopren*. Die elektr. Eigg. von Neopren wurden ermittelt u. mit denen von Naturkautschuk verglichen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 330—35. März 1943. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co.) SCHÄFF. 5956

**L. G. Parratt und R. G. Stephenson**, *Eine Fluoreszenzlampe als „Spannungsstabilisator“*. Wechselstromnetze von 115 oder 230 Volt schwanken in ihrer Spannung kurze oder lange Zeit um einige Prozent. Die Notiz berichtet über Verss., zur Spannungsstabilisierung eine gewöhnliche Fluoreszenzlampe zu verwenden, die zusammen mit einem passend gewählten Vorschaltwiderstand wie ein Potentiometer zwischen Netz u. Verbraucherkreis liegt. An Beispielen mit Zahlenangaben wird die erfolgreiche Anwendung bewiesen. Ein Relais unterbricht den Verbraucherkreis, wenn die Lampe erlischt. (Rev. sci. Instruments 13. 233—34. Mai 1942. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) H. LORENZ. 5974

**L. M. Field**, *Elektronenstrahlerzeuger für hohe Stromstärken*. Diskussion der Bedeutung der grundsätzlichen Grenzen für den Entwurf von Elektronenstrahlerzeugern für hohe Stromstärken u. -dichten (zulässige Emissionstromdichte der Oxydkathoden, grundsätzliche Begrenzung des Richtstrahlwertes durch die Forderung, daß der überwiegende Teil des gesamten Emissionsstroms im Strahl bleibt, Kathodenvergiftung, Ionenbombardement der Kathode, Anodenerwärmung). Beschreibung u. Diskussion verschied. Elektrodenanordnungen u. Unters. der Eigg. von Strahlerzeugern in Abhängigkeit von räumlicher Anordnung u. Potentialen der Elektroden. (Rev. mod. Physics 18. 353—61. Juli 1946. New York, Bell Tel. Laborr.) LENZ. 5974

**G. A. Morton**, *Elektronenstrahlerzeuger für Fernsehwecke*. Übersicht u. Beschreibung einiger bei der RCA entwickelter Strahlerzeuger für Fernsehwecke. (Rev. mod. Physics 18. 362—78. Juli 1946. Princeton, N. J., RCA Laborr.) LENZ. 5974

**A. M. Skellett**, *Strahlerzeugung in Radialstrahlröhren, Strahlkraftströhren und anderen elektronischen Anordnungen für niedrige Spannung*. Einige Typen von Elektronenstrahlerzeugern für niedrige Strahlspannungen (< 300 V) werden diskutiert. (Rev. mod. Physics 18. 379—83. Juli 1946. Newark, N. J., Nat. Union Radio Corp.) LENZ. 5974

**H. B. G. Casimir**, *Ein Magnetron für Gleichspannungsverstärkung*. Bei Gleichspannungsverstärkung ist eine Verstärkerröhre mit Gittersteuerung oft nicht verwendbar, weil der Eingangs- u. der Ausgangskreis dann niemals galvan. getrennt gehalten werden können. An deren Stelle kann dann ein Magnetron, d. h. eine von einem Magnetfeld getrennte Diode, benutzt werden. Der Eingangskreis beim Magnetron ist der Kreis, zu dem das Solenoid gehört, durch welches das Magnetfeld hervorgerufen wird. Der Eingangskreis ist hier also tatsächlich vom Anodenkreis völlig getrennt. Vf. bespricht ausführlich die Verwendung des Magnetrons der Verstärkerröhre. Es kann gezeigt werden, daß die magnet. Empfindlichkeit eines Magnetrons ansehnlich vergrößert werden kann, wenn man dicht bei der Anode ein Gitter auf Kathodenpotential bringt. Als Beispiel wird die Anwendung eines Magnetrons mit Gitter in einer Röntgenanlage beschrieben, bei welcher eine auf sehr hohe Spannung stehende Regeltriode von einem schwachen Gleichspannungssignal, das durch eine Regeleinrichtung auf Erdpotential gegeben ist, bedient werden mußte. (Philips' techn. Rdsch. 8. 361—68. Dez. 1946.) GOTTFRIED. 5974

**Max Kupferberg**, *Vakuumröhrenvoltmeter zur Messung hoher negativer Potentiale*. Es wird ein Röhrenvoltmeter mit der Anode der WESTERN ELECTRIK 211 D als Eingang u. dem Gitter als Ausgang beschrieben. Es können negative Potentiale von 0—5000 V mit einem maximalen Fehler von 2% gemessen werden. (Rev. sci. Instruments 14. 254. Aug. 1943. New York, N. Y., Univ., Dep. of Phys.) LIEPACK. 5978

**P. G. Moerel und A. Rademakers**, *Eisenfreier Kupferdraht für Drehspulinstrumente*. Durch Fe-Gehh. der Stoffe, bes. des Cu, aus denen das Rähmchen bei

Drehspulinstrumenten besteht, entstehen infolge magnet. Beeinflussung Fehler (z. B. nicht reproduzierbare Nullstellung). Vf. beschreibt daher Ergebnisse an Drehspulinstrumenten mit Fe-freiem Cu-Draht. (Philips' techn. Rdsch. 8. 316—20. Okt. 1946. Eindhoven, N. V. Philips' Gloelampenfabrieken.)

FAHLENBRACH. 5982

**D. A. McLean und L. Egerton**, *Papierkondensatoren mit chlorierten Imprägniermitteln. Stabilisierung mit Anthrachinon*. Al-Kondensatoren, die als Dielektrika mit chloriertem Diphenyl (I) oder Naphthalin (II) getränktes Papier enthalten, wurden mit Gleichstrom bei verschied. Temp. ohne u. mit Zusatz von Anthrachinon (III) auf ihre Lebensdauer untersucht. Bei unstabiliertem I u. II tritt bald Leistungsverlust u. Korrosion der Al-Folie ein. Durch Stabilisieren mit III wird die Lebensdauer der Kondensatoren vervielfacht; die Zusätze betragen 0,25—0,5 %. Auch  $\beta$ -Methyl- u.  $\beta$ -Chlor-III, die sich besser in I u. II lösen, sind geeignet, wenn auch bei ihnen mehr Fehlstellen als bei III auftreten, was aber auf den ungenügenden Reinheitsgrad der Prodd. zurückgeführt werden kann. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 73—79. Jan. 1945. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Labor., Inc.)

H. BECKER. 5982

**G. O. Thacker und B. Y. Walker**, *Ein mit Elektronenröhren arbeitender Zeitregler und ein Regler für das Rücklaufverhältnis*. Es wird ein automat. arbeitender Rücklaufregler, bei dem ein unterhalb des Kondensators angebrachter Trichter das Kondensat mittels zweier Elektromagneten in best., beliebig einstellbaren Zeitintervallen entweder in die Destillat- oder die Rücklaufleitung leitet, beschrieben. Die Steuerung des Mengenflusses in der Destillat- bzw. Rücklaufleitung erfolgt mittels eines ausführlich beschriebenen durch eine Elektronenröhre gesteuerten Zeitreglers, dessen Bauteile als Radiobedarf erhältlich sind. In die Mengenteilungsvorrichtung für das Kondensat ist ein Zwischenstück aus Glas eingebaut. Sie eignet sich für Atmosphären-Unter- u. Überdruck. Die Einstellung ist unabhängig von der D., Viscosität oder Oberflächenspannung der Komponenten. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 259—61. Sept. 1946.)

STAGE. 5982

**Gabor B. Levy**, *Elektrische Heizeinrichtung*. Beschreibung einer Art Tauchsieder, bei dem der Strom durch die Badfl. geht. Er besteht aus 2 Kohlestäben, die in einem Glashalter montiert sind. Die Heizkraft kann bei gegebener Spannung durch den Elektrolytgeh. des Bades gesteuert werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 767. 15/12. 1943. Lawrenceburg, Ind., Schenley Res. Inst.)

GERHARD GÜNTHER. 5990

**H. Baumgartner**, *Industrielle Anwendungen der Hochfrequenz*. Wird bei der Vulkanisation der üblichen Kautschukmischungen (Naturkautschuk, Vulkanisationszusätze, Füllstoffe u. Rk.-Beschleuniger) die nötige Vulkanisationswärme durch Hochfrequenzenergie erzeugt, so gelingt die Vulkanisation in  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{5}$  der sonst üblichen Zeit. Wertvoll ist die Verwendung von Hochfrequenz auch bei der Dämpfung oder Trocknung von Holz, das infolge seiner großen Spannungsfestigkeit u. seiner relativ großen dielektr. Verluste rasche Erhitzung verträgt. Die günstige Arbeitsfrequenz liegt zwischen 5 u. 12 MHz. Am wertvollsten ist das Hochfrequenzverf. bei der Kunstharz-Heißverleimung, so bei der Herst. von mit Kunstharz (*Melocol*) verleimten Bodenplatten. Stahlteile, z. B. Zahnräder, lassen sich ohne Deformationen auf dem Wege der Oberflächen-Hochfrequenzhärtung im Stillstandsverf. (Erhitzung der ruhenden Fläche mit Induktor u. Abschreckung) oder im Vorschubverf. (mit kontinuierlichem Vorschub) härten. Zum Schluß werden einige Hochfrequenzgeneratoren der Fa. Brown Boveri mit Hochfrequenzbereichen von 1—200 kW kurz beschrieben. (Brown Boveri Mitt. 33. 204—10. Aug. 1946.)

FRIEDEMANN. 5990

#### IV. Wasser. Abwasser.

**A. E. Sandelin**, *Das Vorkommen von salpeterhaltigem Wasser in Helsingfors*. Histor. Notiz über einen Bericht aus dem Jahre 1776, der die Analyse eines salpeter- u. ammoniakhaltigen Brunnenwassers aus Helsingfors erwähnt. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 53. 41. 1944.)

BECKMANN. 6014

**H. Sollberger**, *Wasseruntersuchungsergebnisse des Lac de Neuchâtel*. Bericht über Unters.-Ergebnisse von aus verschied. Tiefen (bis zu 40 m) des Lac de Neuchâtel entnommenen Wasserproben. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 37. 84—91. 1946. Neuchâtel.)

NIEMITZ. 6014



C. A. Noll und J. J. Maguire, *Die Auswirkung des Behälters auf den Siliciumgehalt von Wasserproben*. Der Si-Geh. von Wasserproben ist abhängig vom Aufbewahrungsgefäß, der Lagerungsdauer, dem pH-Wert u. der Temp. des eingebrachten Wassers. Untersucht wurden Proben aus gewöhnlichen Na-Glasflaschen, Pyrex-Glas-, Hartgummiflaschen u. Kunststoffbehältern. Untersuchte Wasserproben: jeweils heißes u. kaltes Roh-, Kesselspeise- u. Kondenswasser. Heißes Roh- u. Speisewasser hatte in den gewöhnlichen Na-Glasflaschen am meisten Si aufgenommen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 569—71. 15/7. 1942. Philadelphia, Pa., Betz, Gillingham & Worth Sts.) KISTNER. 6014

L. Grunberg und A. H. Nissan, *Die Zubereitung von trinkbarem Meerwasser*. Vff. bereiten trinkbares Meerwasser, indem sie die  $\text{SO}_4^{2-}$  mit  $\text{SrO}$  u. die  $\text{Cl}^-$  mit  $\text{AgO}$  ausfällen. Na wird aus der alkal. Lsg. mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{UO}_2$ ) oder  $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3$  zum größten Teil entfernt. Die schließlich anfallende alkal. Lsg. wird mit so viel Citronensäure (I) versetzt, daß die Acidität 4,5 g/Liter, ber. als I, beträgt. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 348—50. Nov. 1946. Birmingham, Univ., Chem. Engineering Dep.) BALLSCHMIETER. 6024

A. V. Foltz, *Spülvorrichtung in den Filtern der Enthärtungs- und Reinigungsanlage in Findlay*. Bericht u. Aussprache über die günstigen Erfahrungen bei der Anwendung des Palmer-Oberflächenspülsystems. Durch die knapp über der Sandoberfläche unter flacher Neigung eingeführten Druckwasserstrahlen wird die Schlammsschicht auf dem Sand vor Beginn der n. Spülung aufgelockert u. dann in Verb. mit der Durchspülung von unten (24—29 m/h ausreichend) auch bei stark  $\text{CaCO}_3$ -inkrustiertem Filtersand eine gute Reinigung erzielt. (Annu. Rep. Ohio Conf. Water Purificat. 20. 106—08. 1940. Findley, Water Softening Plant.) MANZ. 6024

O. H. Young, *Calgon in Kent*. Nach Zusatz von Hexametaphosphat hörte die Inkrustierung des Filtersandes, der Leitungen u. Schieber bei Steigerung der Härte um  $0,7^\circ$  auf. Nach Stilllegung der Recarbonisierung mußte der Kalkzusatz etwas vermindert, der Sodazusatz erhöht werden. (Annu. Rep. Ohio Conf. Water Purificat. 19. 101. 1939. Kent, Water Works.) MANZ. 6024

G. U. Houghton, *Der Bromidgehalt in Grundwasser*. 1. Mitt. *Bestimmung und Vorkommen von Bromidspuren*. In 30 Grundwässern Südostenglands wurde ein Br-Geh. von 0,026—2,26 mg/Liter nachgewiesen, wobei das Verhältnis  $\text{Cl}:\text{Br} = 300:1$  etwa dem des Seewassers entsprach; das mit dem Br bestimmte J konnte ebenso wie Bromat u. Jodat vernachlässigt werden. Ausgeführt wurden die Verss. nach einer abgeänderten Meth. von D'ANS u. HÖFER (Angew. Chem. 47. [1934.] 43), bei der  $\text{Cl-W.}$  statt  $\text{KClO}$  zur Oxydation des Br zu Bromat benutzt u. dieses jodometr. bestimmt wurde. Sie erwies sich zuverlässiger als die colorimetr. Best. durch Umwandlung von Phenylrot in Bromphenolblau. Die Verf. u. die verwendeten Lsgg. werden eingehend beschrieben, bei Vgl. unter Zusatz bekannter Br-Mengen wurden 94,5—105,0% wiedergefunden. 3 Tabellen. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 277—80. Sept. 1946. Langham, Colchester, South Essex Waterworks Co.) MÜHLMEISTER. 6024

G. U. Houghton, *Der Bromidgehalt in Grundwasser*. 2. Mitt. *Beobachtungen bei der Chlorung von Wasser mit freiem Ammoniak und natürlich vorkommenden Bromiden*. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei der sauren o-Tolidin-Meth. zur Best. von Chloramin beeinflusst bereits 0,1 mg gebundenes Br/Liter merklich,  $> 1$  mg sehr deutlich die Schnelligkeit der Farbentw., deren Intensität jedoch im Endergebnis mit u. ohne Br gleich ist.  $> 0,5$  mg gebundenes Br/Liter machen die „Blitzprobe“ nach LAUX (J. Amer. Water Works Assoc. 32. [1940.] 1027) unmöglich u. können elektrometr. Cl-Bestimmungsmethoden beeinflussen. Bei der Chlorung natürlichen, freies  $\text{NH}_3$  u. Bromide enthaltenden W., bildet sich ein Gleichgewicht von Chlor- u. Bromamin, das vielleicht eine geringe Menge  $\text{HBrO}$  oder freies Br enthält. Verss., mit steigenden Dosen von 0,50—10,41 mg Br zu 0,37 mg  $\text{NH}_3$ /Liter mit 0,3 g  $\text{NaHCO}_3$  gepufferten W. von pH 7,9 die Rk. in dieser geringen Konz. zu verfolgen, zeigten, wie bei der Chloraminbildg., auch einen Knickpunkt bei der Bindung von ca. 6 mg Br zu Bromamin. Bei der Sterilisation von schwach bis stark salzigem W. hoher organ. Reinheit mit Chloramin hebt schon 0,25 mg Br/Liter die vom  $\text{NH}_3$  bewirkte Verzögerung auf, ein Geh. von 2 mg Br verstärkt die Cl-Wrkg. erheblich. — 1 Diagramm, 8 Tabellen. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 324—28. Okt. 1946.) MÜHLMEISTER. 6024

A. A. Hirsch, *Silica-Sol als Hilfskoagulent bei Eisenwitrivol*. Akt.  $\text{SiO}_2$ , aus zu 1,5%  $\text{SiO}_2$ -Geh. verd. Wasserglas  $41,1^\circ$  Be von 8,85  $\text{Na}_2\text{O}$  u. 28,7%  $\text{SiO}_2$  durch

Neutralisation mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis 1,2 g/Liter CaCO<sub>3</sub>-Alkalinität, 2 Std. Rühren u. endliche Verdünnung zu 0,56 % SiO<sub>2</sub>-Geh. hergestellt, koaguliert für sich allein kein trübes W., ausgezeichnet aber zusammen mit CaO u. bes. mit FeSO<sub>4</sub>. An *Mississippi*-W., das vorher mit CaO entsäuert u. geklärt war, wurde in Laboratoriumsverss. graph. das Mischungsverhältnis SiO<sub>2</sub>:FeSO<sub>4</sub> ermittelt, mit dem am wirtschaftlichsten eine schnelle u. vollständige Klärung erzielt wurde, es lag etwa bei  $\frac{3}{4}$  Wasserglas : 1 FeSO<sub>4</sub>. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 811—14. Juli 1943.)  
Baton Rouge, La., State Dep. of Educat.) MÜHLMEISTER. 6024

H. E. Crossley und A. H. Edwards, *Analyse von Außenablagerungen an Dampfkesseln*. 1. Mitt. *Allgemeine Bemerkungen über die Natur der Dampfkesselablagerungen und ihre Prüfung*. Aus den Feuergasen setzen sich vom Feuerraum bis zum Kamin Flugasche u. Ndd. auf den Wandungen ab, in ihnen wurden 46 Elemente nachgewiesen. Ihre Eigg., Probenahme u. Unterteilung, die durch S, P, As u. B bei der Analyse verursachten Schwierigkeiten u. ihre Behebung sowie eine Meth. zur Kurzanalyse werden besprochen. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 251—53. Sept. 1946. London, Fuel Res. Stat. u. Brit. Coal Utilis. Res. Assoc.)  
MÜHLMEISTER. 6030

A. H. Edwards, *Analyse von Außenablagerungen an Dampfkesseln*. 2. Mitt. *Die bei der British Coal Utilisation Research Association gebräuchlichen Untersuchungs-Methoden für hochphosphathaltige Außenablagerungen an Dampfkesseln*. (1. vgl. vorst. Ref.) Eingehende Beschreibung des Verf., bei dem die Probe bei 800° unter O<sub>2</sub> geblüht wird, wobei H<sub>2</sub>O, C als CO<sub>2</sub> u. SO<sub>3</sub> als Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bestimmt werden. Abrauchen mit HCl, Schmelzen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. weiteres Abrauchen mit HCl bzw. HF + HNO<sub>3</sub> gibt Si als SiF<sub>4</sub>, Oxydation mit Br u. Fällung mit BaCl<sub>2</sub>S als BaSO<sub>4</sub> u. Fällung mit Magnesiummischung P als Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Bei Ggw. von mehr als 6 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird dieses bei p<sub>H</sub> 10 mit genau bemessenen 0,2 n Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> entfernt u. anschließend ein Gemisch von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. TiO<sub>2</sub> gefällt, in dessen NH<sub>4</sub>CNS-Lsg. Fe<sup>3+</sup> mit HgNO<sub>3</sub> titriert wird. Ca als Oxalat, Mg als Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Na u. K werden zum Schluß bestimmt. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 254—56. Sept. 1946.)  
MÜHLMEISTER. 6030

A. H. Edwards und D. Flint, *Analyse von Außenablagerungen an Dampfkesseln*. 3. Mitt. *Die bei der B.C.U.R.A. gebräuchlichen Untersuchungs-Methoden des wasserlöslichen Anteils von Außenablagerungen an Dampfkesseln*. (2. vgl. vorst. Ref.) Ausführliche Beschreibung des Verf., bei dem die gesiebte u. bei 105° getrocknete Probe in einem Glasfrittentiegel mit W. am Rückflußkühler ausgewaschen, die Lsg. filtriert, die abfiltrierte u. an den Wandungen haftende Trübe in HCl gelöst u. Fe u. Al darin bestimmt werden. Die wss. Lsg. wird geteilt, in 1. Teil Acidität mit 0,04 n NaOH u. anschließend Cl nach VOLHARD, im 2. SO<sub>3</sub> als BaSO<sub>4</sub>, Na als Na-Zn-Acetat, K als KClO<sub>4</sub>, im 3. Si, Fe, Al, Ca, Mg wie in der 2. Mitt. angegeben bestimmt. Wenn P-Geh. nach einer Vorprobe > 0,1 % ist, wird eine ca. 0,002 g P enthaltende Probe wie oben mit W. extrahiert, mit HNO<sub>3</sub> oxydiert, mit NH<sub>4</sub>HMnO<sub>4</sub> gefällt, in 0,1 n NaOH gelöst u. mit 0,1 n HNO<sub>3</sub> u. Phenolphthalein zurücktitriert. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 256—57. Sept. 1946.)  
MÜHLMEISTER. 6030

E. J. B. Willey, *Verhinderung von hartem Kesselstein in Kochern und die Wirksamkeit von statischen Ladungen auf Kolloide*. 2 Methoden ermöglichen es, daß Kesselstein (I) sich nicht als feste M. bildet, sondern in nichthaftender Form, oft sogar nur als Schlamm, sich abscheidet. Bereits festhaftender I kann zum Lösen gebracht werden. Die eine Meth. (A) arbeitet derart, daß sich im Wasserstrom eine Glaskugel befindet, die etwas Hg im Vacuum oder in Ne bei 3 bis 5 mm Druck enthält. Die andere Meth. läßt das W. durch ein Elektrodensyst. mit schwacher Spannung, etwa 26 Volt, strömen. Die Unters. der Nadeln von I nach Behandlung nach Meth. A. ergab die Anwesenheit von orthorhomb. Aragonit u. auch von trigonalem Calcit, wodurch die verschied. Haftfestigkeit des I erklärt wird. Besprochen werden die elektrostat. Erscheinungen an der Grenzfläche Hg/Glas, weiter der Einfl. der Zus. des W. u. die Mikroentladungen bei Kolloiden. Beschreibung der App. u. von Verss. mit koll. AgJ folgen. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 433—38. Dez. 1946. London.)  
BOYE. 6030

Otto Heuse, *Die Beeinflussung der Resthärtebestimmung im Kesselspeisewasser durch Filtrierung*. Nach jeder Filtration des Kessel-W. wird eine Beeinflussung der Säurestufen u. der Härte durch das Filter festgestellt. Vf. empfiehlt, eine mindestens 3fache Menge des zur Unters. benötigten Filtrats zu verwerfen, namentlich, wenn



man mit Filtern unbekannter Herkunft arbeiten muß. (Chemiker-Ztg. 68. 105. 14/6. 1944.)

HOFER. 6030

**Arthur Splittgerber**, *Die chemischen Eigenschaften der im Wasser gelösten Kieselsäure und ihr Einfluß auf den Hochdruckkesselbetrieb.* (Vgl. C. 1940. II. 247.) Nachtrag bezüglich des Patentschutzes der Entkieselung mittels MgO. (Vom Wasser 15. 295. 1941/42. Berlin-Steglitz.)

MANZ. 6030

**Horst Brückner**, *Untersuchungen über Menge und Verteilung der im Betrieb einer Gaswerk-Kokerei anfallenden Roh- und Abwässer.* Die anfallenden Rohwässer unterteilen sich in wss. Kondensate im Verlauf der Gaskühlung u. in Waschwässer bei der Reinigung des Rohgases. Im einzelnen handelt es sich um Rohwässer aus folgenden Betriebsstellen: Tickteervorlage, Ablauf Mitte Rohgasleitung, Ablauf hinter den ersten vier Vorkühlern, Ablauf hinter den letzten vier Vorkühlern, Ablauf Teersprudelwascher, Ablauf Nachkühler, Ablauf Standarddammiowascher. Außerdem treten folgende Abwässer auf: Kokslöschwasser, Skrubberabwässer der Zentralgeneratoren- u. der Wassergasanlage, Abwässer der Ammoniakfabrik, Abwässer der Benzolfabrik, Rohrnetzcondensate u. Abläufe der Gasbehälter. Von allen diesen Wässern ist die Menge, Beschaffenheit u. chem. Zus. angegeben. (Gas- u. Wasserfach 87. 91—95. 4/8. 1944.)

F. SCHUSTER. 6036

**Karl Schultze**, *Untersuchungen zur landwirtschaftlichen Verwertung städtischen Abwassers. Nachweis, Flugweite und physikalischer Zustand versprühter Regner-tropfen.* Bei der Verregnung von Abwasser wird ein Teil des hochgeschleuderten W. über den Regnerkreis hinaus vom Wind in Tropfenform weitergetragen. Durch bakteriol. Unters. auf ausgelegten Nährböden, durch Auszählen von Fuchsin-spiegeln u. durch Schwärzung  $\text{AgNO}_3$ -haltiger Gele ließen sich Tropfen in Ent-fernung bis zu 570 m nachweisen u. ihre Anzahl u. Größe ermitteln. (Arch. Hyg. Bakteriol. 130. 244—63. 2/8. 1943. Hamburg, Hygien. Inst.)

MANZ. 6038

**Kunze**, *Fortschritte auf dem Gebiet der Abwasserklärung im Bereich der Mulden-Wassergenossenschaft.* Vf. schildert, veranlaßt durch Fortschritte in der Abwasser-klärung in der Zeit von 1936—1941, die Möglichkeiten zur weiteren Abwasserver-besserung, bes. für die Papier- u. Pappenfabrikation. Zusätzlicher Einbau von Absetzbecken, Trichtern, Filtern, Verwendung des VJB-Verf. zur Vermeidung von Verstopfungen, Wiederverwendung von Rücklaufwasser zum Spritzen der Siebe nach ARLEDTER, Kolloidausfällung mit Alaun u. Kalkmilch, Abspritzverf. nach SCHWANDA, Trennung der Abwässer in mehr u. weniger verschmutzte Teile, Unter-teilung von Trichteranlagen in viele kleine Trichter statt weniger großer u. allg. Hinweise auf zu erwartende Verschärfungen der Vorschriften. (Papierfabrikant, Wbl. Papierfabrikat. 1943. 164—66. Aug. Chemnitz.)

ECKHARD. 6040

**Earl F. Wittmer**, *Die Wirkung von Molkereiabwasser auf die Abwasserreinigung in Marysville, Ohio.* Infolge der Überlastung der Kläranlage durch Molkereiab-wässer (12000—29000 gegen früher 6000 Einwohnergleichwert) wurden die für 1814 m<sup>3</sup> Tagesdurchsatz vorgesehenen 4 Kontaktkörper von 3000 m<sup>2</sup> Fläche u. 1,22 m Höhe in zweistufige Tropfkörper umgebaut. Trotz starker Verschlammung des alten Füllmaterials konnte auf dem ersten Körper ein Abbau bis 763, auf dem zweiten Körper bis 174 g/m<sup>3</sup> BSB, eine durchschnittliche Abnahme des BSB von 580 mg/Liter im Zulauf auf 439 mg/Liter hinter den als Absetzbecken verwendeten Imhoffbecken, auf 142 mg/Liter hinter dem ersten, 56 mg/Liter hinter dem zweiten Körper u. auf 20 mg/Liter hinter den nachgeschalteten intermittierenden Sand-filtern erreicht werden. (Ohio Conf. Sewage Treatment, annu. Rep. Nr. 14. 75—82. 1/2. Okt. 1940, ausgeg. 1941. Marion, Ohio, Floyd G. Browne and Assoc., Consulting Engineers.)

MANZ. 6040

**Willem Rudolfs**, *Die Behandlung saurer Abwässer mit Kalk.* Nach einem kurzen allg. Überblick über die durch saure Abwässer im Siel, beim Kläranlagen-betrieb u. im Vorfluter verursachten Schädigungen u. über die verschied. zur Neu-tralisation angewandten Chemikalien wird über Verss. zur Behandlung eines in einer Nitrocellulosefabrik anfallenden Abwassers (mit rd. 11 800 mg/Liter als  $\text{CaCO}_3$ , davon 30%  $\text{HNO}_3$  u. 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) berichtet. Bei Neutralisation mit  $\text{Ca(OH)}_2$  ver-läuft der Prozeß n., bis nach etwa 90% Neutralisation ein scharfer Knick in der  $\text{pH}$ - $\text{Ca(OH)}_2$ -Konz.-Kurve auftritt, der auf mangelnden Geh. an puffernden Substanzen im Abwasser zurückgeführt wird. Die benötigte Kontaktzeit u. die entstehenden Schlammengen hängen ab von der Art u. Konz. des verwendeten Kalkes. Die Verss. zeigen, daß im vorliegenden Fall eine Kombination von dolomit. Hydrat (80%) mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (20%) dem Kalk,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH u. a. allein vorzuziehen ist. Das Trockner-

gewicht des Schlammes nimmt mit steigendem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Geh. ab, jedoch steigt das Schlammvol. an u. die leichte Entwässerbarkeit verringert sich. Die Rk.-Zeit bis zur vollständigen Neutralisation nimmt mit steigendem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Geh., verursacht durch die Notwendigkeit, das entstehende CO<sub>2</sub> durch Belüfter oder dgl. zu entfernen, zu. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 227—30. Febr. 1943. New Brunswick, N. J., New Jersey Agric. Exp. Stat.) NIEMITZ. 6042

**K. A. Jensen und K. Erik Jensen**, *Vorkommen von Tuberkelbacillen in Abwasser und Versuche über die Entkeimung von tuberkelbacillenhaltigem Abwasser mit Chlor*. Sammlung u. Hitzesterilisation des Sputums in Heilanstalten vermindert die Zahl der Tuberkeln im Abwasser nicht ausreichend. Nach prakt. Vers. töten 10 mg/Liter Cl<sub>2</sub> alle im Abwasser vorhandenen Tuberkeln ab, wenn die Verschmutzung des Abwassers in einer Belebtschlammanlage auf 11—63 mg/Liter BSB<sub>5</sub> vermindert ist. Der Schlamm darf erst nach bes. Entkeimung für Düngezwecke verwendet werden. (Acta Tubercul. scand. 16. 217—49. 1942. Kopenhagen, Univ.-Dansk Gaerings-Industri.) MANZ. 6042

**Harry A. Faber**, „Aero-Chlorination“: *Eine Entwicklung zur Fettbeseitigung*. Bericht über die Entw. u. die bisherigen Betriebsergebnisse u. -erfahrungen an chlorbelüfteten Fettfängern, in denen durch geringe Cl<sub>2</sub>-Dosen (wenige mg/Liter) gegenüber der bisher üblichen Behandlung durch Luft allein wesentliche Verbesserung der Fettabcheidung erreicht wird. (Ohio Conf. Sewage Treatment, annu. Rep. Nr. 12. 29—39. 29/30. Sept. 1938, ausgeg. 1939. New York, City, Inc., Chlorine Inst.) NIEMITZ. 6042

**C. C. Ruchhoff, J. F. Kachmar und W. Allan Moore**, *Untersuchungen über Abwasserreinigung*. 11. Mitt. *Die Beseitigung von Glucose aus Substraten durch Belebtschlamm*. (10. vgl. C. 1939. II. 3733.) Unterss. über die Geschwindigkeit des Abbaus von Glucose (I) als Beispiel des Abbaues gelöster organ. Stoffe in Abwässern. I wird von Belebtschlamm schneller als von häuslichen Abwässern, Reinkulturen von Bact. coli, Bact. aerogenes, Sphärotilus natans u. Zoogloenschlamm abgebaut. Der Abbau ist von der Menge des Belebtschlammes abhängig u. folgt nach der ersten Std. der FREUNDLICHschen Adsorptionsisotherme. I wird langsamer als die C-haltige Substanz in geklärtem, aber schneller als die N-haltigen Stoffe in künstlichen Abwässern abgebaut. Die Wirksamkeit des Belebtschlammes wird durch Erwärmen bis zu 35° nicht beeinflusst, bei 45° gehemmt u. bei 55° prakt. aufgehoben. Die Geschwindigkeit des Abbaues verdoppelt sich bei Belüftung im Temp.-Bereich von 0—35° für je 10° Temp.-Steigerung. Der bei anderen Wärmegraden eingearbeitete Schlamm stellt sich nach einer Einlaufzeit auf veränderte Temp. um. Vorbehandlung des Schlammes bei niedrigem p<sub>H</sub>, Belüftung bei p<sub>H</sub> unter 6, Einstellung der Belüftung u. starke Chlorung stört den Abbau. Zur Aufrechterhaltung des Abbaues ist die Zufuhr bestimmter N- u. P-haltiger Nährstoffe erforderlich; bei regelmäßiger Zugabe von Abwässern kann der Abbau bis zu 1 g/Liter Glucose in 90 Min. gesteigert werden. Es ist hiernach wahrscheinlich, daß organ. Stoffe in Abwässern durch Belebtschlamm in rein biochem. Vorgängen abgebaut werden, jedoch ist der Vorgang gegenüber Temp., p<sub>H</sub>-Änderungen, Nährstoffzufuhr u. Aussetzen der Luftzufuhr empfindlich. (Publ. Health Rep. 55. 393—423. 8/3. 1940. Cincinnati, Ohio, U. S. Public Health Serv., Stream Pollution Investig. Stat.) MANZ. 6048

**Willem Rudolfs**, *Einfluß von Lösungsmitteln auf die Schlamm- und Faulung*. (Vgl. C. 1946. II. 1265.) Gemische aus 2 Teilen frischer Feststoffe u. 1 Teil reifem Schlamm aus reinem häuslichem Abwasser wurden bei 21° bebrütet, mit Lösungsm. versetzt u. am Abbau der vergasbaren Substanz sowie der Gasblgd. ihre Einw. im Vgl. zu 3 Blindverss. festgestellt (Tabelle, 3 Diagramme). 0,1 (Vol.-%) Methanol, A., Butanol u. Isoamylalkohol verzögern die Zers. u. erhöhen die Gasentw., 0,2 bis 0,5 vermindern beides. 0,2—0,5 Ae. fördert die Gasentw. ohne Einfl. auf die Zers., 0,2—0,5 Aceton wirkt umgekehrt, 0,1 gar nicht, 0,02—0,05 Toluol u. CCl<sub>4</sub> fördern die Gasentw. ohne wesentlichen Einfl. auf die Zers., Mengen von 0,1 u. mehr verzögern u. hemmen beides. Bzl. u. Xylol wirken von 0,1 an verzögernd, in größeren Mengen giftig; ausgesprochen giftig ist Äthylendichlorid, das schon von 0,001 an zu 50% hemmt u. bei 0,02 die Gärung fast völlig lahmlegt, Abwässern zur Ausfäulung sollte es unbedingt ferngehalten werden. Im prakt. Betrieb sind die Konz. der übrigen genannten Lösungsmittel zumeist so gering, daß sie unschädlich sind, größere Stöße sind zu vermeiden. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 742 bis 743. Aug. 1944. New Brunswick, N. J., Agric. Exp. Stat.)

MÜHLMEISTER. 6048



**W. Allan Moore und C. C. Ruchhoff**, *Der Einfluß der Flußschlammniederschläge auf die Bestimmung des B. O. D. in der überstehenden Flüssigkeit*. Die Ergebnisse des Oxydationsverbrauchs der überstehenden Fl. sind abhängig von dem Stabilisierungsgrad u. der Länge der Zeit, während der die Fl. mit dem Schlamm in Berührung ist. Es bestehen keine Beziehungen zwischen gelöstem O<sub>2</sub> u. dem Oxydations-Reduktionspotential. In sehr instabilen Schlammablagerungen wird der gelöste O<sub>2</sub> besser berechnet als chem. bestimmt. Die berechnete u. best. Menge des Oxydationsverbrauchs werden für die Berechnung des O<sub>2</sub>-Bedarfs eines Gewässers herangezogen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 933—34. 15/12. 1942. Cincinnati, Ohio, U. S. Public Health Serv.) ENSSLIN. 6048

**A. H. Niles**, *Gasmaschinenbetrieb in Toledo, Ohio*. Bericht über zweckmäßiges Vorgehen bei der Frage der eventuellen Nutzung des Klärgases durch Antrieb von Gasmaschinen, beschrieben an Hand der auf der dortigen Anlage gewonnenen Betriebserfahrungen. Notwendig sind danach u. a.: Kenntnis der analyt. Zus. des Heizwertes u. des H<sub>2</sub>S-Geh. des Gases, genaue Kalkulation, Errichtung von möglichst 2 Einheiten, nicht zu hohe Umlaufgeschwindigkeiten, sorgfältige Betriebsüberwachung mit ausreichender selbsttätiger Regelung u. Einrichtung zur Gas-speicherung. (Ohio Conf. Sewage Treatment, annu. Rep. 1938. Nr. 12. 53—60. 29/30. Sept., ausgeg. 1939. Toledo, Ohio. Sew. Treatm. Plant.) NIEMITZ. 6048

**I. M. Sillars und R. S. Silver**, *Die Genauigkeit der Messungen in Wasser gelösten Sauerstoffs*. Die Empfindlichkeit der WINKLER-Meth. zur O<sub>2</sub>-Best. in W. konnte auf 0,004 cm<sup>3</sup>/Liter gesteigert werden. 4 Wasserproben werden gleichzeitig unter Überlaufen in 500 cm<sup>3</sup>-Glasstöpselflaschen gefüllt (Einleitungsrohr bis auf den Boden der Flasche), der mit dem W. befeuchtete Stöpsel eingesetzt u. die Standard-WINKLER-Reagentien (je 1 cm<sup>3</sup> von 400 [g] MnCl<sub>2</sub> bzw. 700 KOH + 150 KJ/Liter, 3 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz., 1:1 W.) 2 Mustern, die doppelte Menge den anderen 2 Mustern zugesetzt. Nach Mischen u. Überführung in einen 1 Liter-Becher wird ein Überschuß von 0,004 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugegeben u. mit 0,004 n J unter mechan. Rühren zurücktitriert, wobei der Endpunkt elektrometr. bestimmt wird. Hierzu wird an zwei 6 cm voneinander entfernten Pt-Elektroden je 1 cm<sup>2</sup> eine Spannung von 150 mV gelegt u. beim ersten dauernden Ausschlag eines Spiegelgalvanometers abgelesen. Bei einem Blindvers. mit mehr 0,004 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. dessen erneuter Titrierung mit 0,004 n J ergibt sich das ursprünglich vorhandene J aus der Differenz. Die Abweichungen vom Mittelwert betragen 0,001—0,0025, entsprechend einer Empfindlichkeit von 0,004 cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>/Liter. Bei einem Vgl. mit Stärkelsg. unter sonst gleichen Bedingungen betrug sie 0,016. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 177 bis 179. Juni 1944. Glasgow, Cathcart.) MÜHLMEISTER. 6060

**Wolfgang Leithe**, *Die Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in Wasser ohne Verwendung jodhaltiger Reagentien*. Auf den Boden einer die Wasserprobe enthaltenden ausgewogenen Stöpselflasche von 250 cm<sup>3</sup> werden 5 cm<sup>3</sup> 0,1 n FeSO<sub>4</sub>-Lsg. pipettiert, 0,6—0,8 g festes KOH zugefügt, der nach 1 Min. Schütteln entstandene, den O<sub>2</sub> als Ferriverb. enthaltende Nd. absetzen gelassen u. durch Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> 50 %ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst. Das unveränderte Ferroion wird nach Überführung in einen Erlenmeyer mit 0,1 n KMnO<sub>4</sub> zurücktitriert. Berechnung: mg O<sub>2</sub>/Liter = 5 — (cm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub> · 0,8 · 1000)/Flascheninhalt in cm<sup>3</sup> — 5. Genaue Anweisung auch für Fe u. nitritthaltiges W. u. bei Anwesenheit organ., durch KMnO<sub>4</sub> oxydierbarer Substanzen. (Chemie 56. 151. 29/5. 1943.) MÜHLMEISTER. 6060

**Paul A. Giguère und Louis Lauzier**, *Die polarographische Bestimmung des gelösten Sauerstoffes im Meerwasser*. (Vgl. C. 1945. II. 1778.) Die polarograph. Best. des O<sub>2</sub> im Meerwasser kann mit der Hg-Tropfenelektrode oder mit fester oder rotierender Pt-Kathode bei Potentialen von —0,29 bzw. —0,61 u. —0,91 V durchgeführt werden. Der Diffusionsstrom ist eine lineare Funktion des O<sub>2</sub>-Gehaltes. Der Salzgeh. des Meerwassers ist hoch genug, um jedes Maximum zu unterdrücken, bei Brakwasser erscheinen die Maxima nur bei 7‰ Salzgehalt. Nach dem Reststrom ist die Empfindlichkeit der beiden ersten Methoden 0,02 cm<sup>3</sup>/Liter, bei beweglicher Kathode erheblich höher. (Contr. Stat. biol. Saint Laurent, P. Q., Canada 1945. Nr. 16. 76—83. Quebec, Canada, Univ., Saint-Laurent, Station biologique.) MANZ. 6060

**David P. Evans und Norman T. Simmons**, *Die elektrometrische Titration von Jod in schwachen Konzentrationen und seine Anwendung zur Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in luftfrei gemachtem Wasser*. Vff. berichten über eine Unters. des Umschlagpunktes nach FOLK u. BAWDEN bei der jodometr. Titration, wobei sich zeigte, daß in der Lsg. eine Minimalkonz. von 0,2 % KJ notwendig ist, um die Pt-

Elektrode während der Titration depolarisiert zu erhalten. Es werden die Fehler, die auftreten, sobald man mit weniger als 0,2% KJ arbeitet, beschrieben u. erklärt. Wenn man diese Titrationsmeth. zur Best. von gelöstem O<sub>2</sub> in luftfrei gemachtem W. verwendet, sollen die Resultate keine größeren Fehler aufweisen als  $\pm 0,0005 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$  je Liter. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 29—30. Januar 1944.)

DIETL. 6060

**D. S. McKinney und A. M. Amorosi, Bestimmung von Kohlensäure in Wasser.** Die vorgeschlagene Meth. mit einer Genauigkeit von 1 mg CO<sub>2</sub>/Liter W. beruht auf der Titration zwischen 2 ausgewählten Umschlagpunkten, ansäuern, auskochen der CO<sub>2</sub>, abkühlen u. erneuert Titrieren zwischen den gleichen Punkten; ihr Unterschied gibt den CO<sub>2</sub>-Geh. an. Zur Ausführung werden in 3250 cm<sup>3</sup>-Erlenmeyerkolben je 100 cm<sup>3</sup> Pufferlsg. pH 8,5 oder 9, pH 5 u. Wasserprobe mit je 0,4 cm<sup>3</sup> Indicator (0,1 g Methylrot + 0,1 g o-Kresolphthalein + 200 cm<sup>3</sup> 50%ig. A.) gemischt, die Pufferlsgg. verkorkt, die Probe je nachdem mit 0,02 n HCl oder NaOH zu pH 8,5 (9), anschließend mit 0,02 n HCl auf pH 5 titriert unter Vgl. mit der Pufferlösung. Nach Ansäuern mit 20% überschüssigem 0,02 n HCl, 2 Min. heftigem Kochen, schnellem Abkühlen wird erneut auf pH 8,5 (9), anschließend 5 titriert u. die CO<sub>2</sub> berechnet. Für etwaigen CO<sub>2</sub>-Geh. der n. Lauge ist eine Korrektur erforderlich, ebenso für geringe Mengen H<sub>2</sub>S-Phosphate u. geringe Mengen SO<sub>2</sub> stören nicht, größere Mengen H<sub>2</sub>S u. SO<sub>2</sub> schließen die Meth. aus. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 315—16. 19/5. 1944. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol. u. Jeanette, Pa., Elliot Co.)

MÜHLMEISTER. 6060

**William L. Lamar, Fluoridbestimmung in Wasser. Eine abgewandelte Zirkon-Alizarin-Methode.** Die Fluoridbest. mit einem schwefelsauren Zr-Alizarin-Indicator (vgl. C. 1942. II. 938) wird auf die Ermittlung geringer Fluoridmengen in W. angewandt. Der mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anstatt HCl angesäuerte Indicator ist unbegrenzt haltbar u. verringert den störenden Einfl. von Sulfaten auf die Genauigkeit der Best. u. ist daher allen bisherigen Zr-Alizarin-Reagentien überlegen. — Die Indicatorlsg. wird durch langsames Einrühren von 25 cm<sup>3</sup> Alizarinlsg. (0,37 g alizarinsulfonsaures Na in 250 cm<sup>3</sup>) in ein Gemisch aus 25 cm<sup>3</sup> Zirkonylnitratlsg. (1,84 g Zirkonylnitrat-Dihydrat in 250 cm<sup>3</sup>) u. 50—100 cm<sup>3</sup> dest. W., Auffüllen auf 500 cm<sup>3</sup> u. Zugabe von 500 cm<sup>3</sup> 2,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bereitet. Zur Ausführung der Fluoridbest. versetzt man 100 cm<sup>3</sup> der Wasserprobe in einem NESSLER-Rohr mit 10 cm<sup>3</sup> Indicatorlsg. u. vergleicht die Färbung nach 1 Std. oder besser nach Stehenlassen über Nacht mit einer Reihe von ebenso angesetzten Standardlsgg. mit bekanntem NaF-Gehalt. Wenn die Alkalität des W. größer als 100 p.p.m. CaCO<sub>3</sub> ist, wird mit 0,164 n HNO<sub>3</sub> neutralisiert, auf 105 cm<sup>3</sup> aufgefüllt u. mit 10 cm<sup>3</sup> Indicatorlsg. versetzt. Nach diesem Verf. sind Fluoridgehh. von 0—1,6 p.p.m. bestimmbar. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 148—49. März 1945. Raleigh, N. C., U. S. Dep. of the Interior, Geolog. Survey.)

FORCHE. 6060

**Francis J. Hallinan, Bestimmung von Eisen in Wasser, ein abgeändertes colorimetrisches Verfahren.** Die Wasserproben von 30 (cm<sup>3</sup>) werden in quadrat. 57 cm<sup>3</sup>-Flaschen mit 20 4 n HCl 20 Min. im Wasserbad dicht unter dem Kp. erwärmt, dann abgekühlt. Mit ca. 1 Tropfen 0,2 n KMnO<sub>4</sub> soll die Färbung 1 Min. anhalten, dann wird mit 5 3 n KSCN gemischt u. die entstehende Färbung sofort mit Standardlsgg. von 4 (g) K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 200 cm<sup>3</sup> konz. HCl oder 48 CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O + 200 cm<sup>3</sup> konz. HCl oder 12 CuCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O + 100 cm<sup>3</sup> konz. HCl zu je 1 Liter W. in gleichen Flaschen verglichen (Tabelle der entsprechenden Fe-Gehalte). Bei Konz. < 0,4 mg Fe/Liter ist die Ablesung in NESSLER-Röhren zu wiederholen, bei > 4 mg ist eine kleinere Probe zu 30 cm<sup>3</sup> zu verdünnen. Diese Meth. ist empfindlich bis 0,1 mg Fe/Liter u. hat gegenüber der Standardmeth. den Vorteil, daß organ. Substanz (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> u. Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nicht stören; bei Ggw. von Cu ist sie nicht anwendbar. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 510—12. 15/8. 1943. Albany, N. Y., New York State Dep. of Health, Div. of Labors. and Res.)

MÜHLMEISTER. 6060

**A. A. Hirsch, Rechentafel für Carbonat-Alkalinität-Gleichgewichte in Wasser-versorgungen.** Mit der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes bei der Best. von Carbonaten in W. kam die Vorstellung, daß die verschied. Formen der Ionen in pH-Bereichen auftreten können, wo sie herkömmlich nicht erwartet werden, u. die Ggw. von 2 oder mehr Arten der Carbonate gleichzeitig möglich ist. Da eine chem. u. stöchiometr. Best. dieser Formen schwierig ist, wurde eine Rechentafel entwickelt, mit der wegen ihrer gegenseitigen Abhängigkeit die Werte für HCO<sub>3</sub>- u. OH-Alkalinität, CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> berechnet u. ermittelt werden können. An graph. Dreistoffsystemen werden diese Abhängigkeiten näher erläutert. (Ind. Engng.



Chem., analyt. Edit. 14. 943—46. 15/12. 1942. Baton Rouge, La., State Dep. of Educat.) MÜHLMEISTER. 6062

**Abraham Saifer und Franklin D. Clark**, *Bestimmung des Calciumgehalts und der Gesamthärte von Wasser*. Aus ammoniakal. Ca enthaltenden Lsgg. fällt auf Zusatz von K-Oleat in Duponol kolloides Ca-Oleat aus. Die entstehende Trübung ist dem Ca-Geh. proportional. Der Fehler der nephelometr. Best. beträgt  $\pm 4\%$  im Bereich von 0,004—0,28 mg Ca/10 ml. Die höchstzulässigen Mengen einiger sonst störender Ionen sind angegeben. In Verb. mit dem colorimetr. Verf. zur Mg-Best. nach LUDWIG u. JOHNSON (C. 1946. II. 1602) ist die Gesamthärte bestimmbar. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 757—59. Dez. 1945. Army of the U. S., Seventh Med. Lab.) PH. FRESENIUS. 6062

**L. Mazurczak**, *Hinweis auf eine bakteriologisch-hydrologische Arbeitsmethode*. Unter krit. Auswertung der Angaben von KEILHACK (Lehrbuch der Grundwasser- u. Quellenkunde, Berlin 1917) u. der sonstigen einschlägigen Literatur über die Meth. zur Erkennung von Zusammenhängen zwischen Quellen bzw. Grundwasser mit Oberflächenwasser (Zusatz von geruchlich, chem., spektroskop., durch Färbung empfindlich nachweisbaren Stoffen usw.) wird auf die Möglichkeit der bisher wenig benutzten Verwendung von geeigneten Mikroorganismen (nicht pathogene Vertreter, z. B. *Bacterium prodigiosum*, *Bact. violaceum*) hingewiesen. Es werden eingehende Angaben über die Kultur dieser Organismen, ihren Zusatz zum Wasser u. den Nachw. in den zu untersuchenden Warenproben gemacht. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 36. 393—97. 1945. Bern/Schweiz.) TÄUFEL. 6064

**A. Neville Barker**, *Biologische Untersuchung in der Abwasserreinigung*. Es werden die zur vollständigen Erfassung der Mikroorganismenbesiedlung entwickelten Methoden der Probenahme, aus größeren Fl.-Mengen Schöpfproben von der Oberfläche u. aus eingestellten Tiefen zur Erfassung der pelag. Formen u. Filmproben für die thigmotroph. Organismen, aus berieselten Körpern Ausschüttelung best. Füllmaterialmengen für die Ermittlung der Häufigkeit, Ausschüttelungen von Plattenfilmen zur Berechnung der flächenmäßigen Verteilung u. 14 Tage alte Plattenfilme, u. die Bewährung dieser Methoden bei prakt. Unterrs. besprochen. (Proc. Leeds philos. lit. Soc., sci. Sect. 4. 87—96. Juli 1943. Leeds, Univ.) MANZ. 6064

**Glenn Green**, *Untersuchungen über Keimzahlen*. Proben, die im Vgl. zu dem üblichen Verf. 5 Min. bei 60 Frequenzen/Sek. geschüttelt werden, ergeben 67% höhere Keimzahlen. Zusatz von 1 mg/Liter Hexametaphosphat erhöht mit/ohne Schütteln die Keimzahl. (Annu. Rep. Ohio Conf. Water Purificat. 20. 59—64. 1940. Cambridge, Water Purification Plant.) MANZ. 6064

**James B. Lackey und Russell S. Smith**, *Die Eignung von Eugleniden als Indikatoren für verunreinigtes Wasser*. In abwasserunreinigten Gewässern treten auf: *Cryptoglena pigra*, *Euglena fusca*, *E. gracilis*, *E. oxyuris*, *E. pisciformis*, *E. polymorpha*, *E. viridis*, *Lepocinetis texta*, *Phacus pyrum*, *Trachelomonas crebea* u. *T. urceolata*. Sie können jedoch nicht als spezif. Indikatoren angesehen werden, ihnen kommt nur eine hinweisende Bedeutung zu. (Publ. Health Rep. 55. 268—79. Febr. 1940. Cincinnati, Ohio, Stream Pollution Investigations, U. S. Public Health Serv.) LÜPNITZ. 6064

## V. Anorganische Industrie.

**A. Watzinger und G. Lorentzen**, *Der Wärmedurchgang in Ammoniakverdampfern mit CaCl<sub>2</sub>-Sole*. An Rohren, die einen Belag von Öl, Rost u. Verunreinigungen tragen, werden die Wärmedurchgangszahlen zwischen CaCl<sub>2</sub>-Sole u. NH<sub>3</sub> bei Soletemp. von  $-5$  bis  $-20^\circ$  u. Solegeschwindigkeiten von 0,09—2,5 m/Sek. für REYNOLDS-Zahlen von 1000—15 000 bestimmt. Die Grenze zwischen Übergangsbereich u. turbulenter Strömung liegt zwischen  $Re = 3000$  u. 5000. Die Ergebnisse sind in Diagrammen dargestellt. Die Abweichungen von den Verss. von CONSLY (C. 1939. I. 484) werden durch Unterschiede im Einlauf in die Rohre u. in den relativen Rohrlängen erklärt. Die Wärmeübergangszahl NH<sub>3</sub>-Wand wird durch den Belag beeinflusst; ihre Abhängigkeit von der Heizflächenbelastung entspricht der bei verdampfendem W. gefundenen. (Ing. Vetensk. Akad., Handl. 1942. Nr. 166. 1—22. Trondhjem, Norges Tekn. Høgskole, Varmekraftlabor.)

R. K. MÜLLER. H 243

**A. N. Zeitlin**, *Die Löslichkeit von Stickoxyd in Nitrose*. NO löst sich in Nitrose in weit höherem Maße als in konz. u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, u. zwar proportional der N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konz. in der Nitrose, woraus auf die Bldg. eines Komplexes N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · x NO geschlossen wird; x ist bei Nitrose von 59,2° Bé 0,25, bei 57,8° Bé 0,5. Mit steigender D. der Nitrose nimmt die Löslichkeit von NO ab; danach scheint NO nicht an HNSO<sub>5</sub> gebunden zu werden, wie MANCHOT (Z. anorg. allg. Chem. 213. [1933.] 255) angenommen hat, sondern die durch deren Hydrolyse gebildete HNO<sub>2</sub>, was auch die weitgehende Konstanz der Löslichkeit bis zu 80° erklären würde, da die verminderte Löslichkeit des NO durch Erhöhung der Konz. des Hydrolyseprod. ausgeglichen werden könnte. Da mit der Zeit der Einw. des NO neben der NO-Konz. auch die Konz. an N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zunimmt, ist mit der Rk. 4NO + O<sub>2</sub> = 2N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu rechnen; die hierfür erforderliche O<sub>2</sub>-Konz. ist 20- bis 25mal größer als in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsprechender Konzentration. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. 820 bis 825. Aug. 1946. Charkow, Chem.-technol. Kirow-Inst.) R. K. MÜLLER. H 243

**H. A. Wilson**, *Schwefelextaktion durch unterirdisches Schmelzen mit heißem Wasser*. Der geolog. Aufbau u. die Entdeckung u. Entw. der S-Lagerstätten in Clemens Dome (Texas) werden beschrieben, das Gewinnen des S mit Heißwasser u. Druckluft, das Lagern des S u. die benötigten fabrikator. Anlagen. (Rev. gén. Caoutchouc 23. 219—22. Sept. 1946.) M. PANKOW. H 253

**H. Stevenius-Nielsen**, *Einige Aufklärungen über die Schwefelsäurebildung im Bleikammervfahren und über die Herstellung von Superphosphat*. Die zur Bldg. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in den Bleikammern führenden Vorgänge, bes. die dabei auftretenden Zwischenrkk. des NO, sowie die Vorgänge bei der Entstehung von Superphosphat werden im einzelnen beschrieben. (Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. [9] 2 (89). 26—29. 1946.) WESLY. H 253

**M. J. Kalous**, *Fortschritte in der Aufkonzentrierung von Schwefelsäure*. Beschreibung eines Verf. zur Aufkonzentrierung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit im Röhrenüberhitzer oder Regenerator auf ca. 650° erhitztem Dampf u. seiner techn. u. wirtschaftlichen Vorzüge. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 387—90. April 1943. Stockton-on-Tees, Packfield Works.) ECKHARD. H 253

**Gerrit Dragt und K. W. Greenan**, *Kontaktschwefelsäureherstellung. Bewertung des Reich-Tests*. Die Meth. von REICH zur Best. von SO<sub>2</sub> in Röst- oder S-Verbrennungsgasen durch Messen des Restgases als Aspiratorauslauf nach Absorbieren des SO<sub>2</sub> in vorgelegter J-Lsg. bis zum Stärkeumschlag ist bei 12%ig. Gasen innerhalb ± 0,1 Vol.-% genau, (Vgl. mit Best. in Orsatapp. u. gravimetr. Best. als Ba. SO<sub>4</sub>), wenn bei mäßiger Strömungsgeschwindigkeit alle 3 Druckkorrekturen angebracht u. erhebliche Fehler beim Messen von Temp. u. Auslauf vermieden werden (richtiges Molvol. des SO<sub>2</sub> ist 21,89!). (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 883—85. 15/11. 1942. Cleveland, Ohio, E. I. du Pont de Nemours & Co., Graselli Chem. Dep.) BLUMRICH. H 253

—, *Das Wesen von aktiver Kohle*. Die verschied. Anwendungen der akt. Kohle werden aufgezählt. Für ihre Wirksamkeit wird die nachst., durch mehrere Vers. gestützte Hypothese aufgestellt: Gewisse Verbb. werden an geeignete Zentren gebunden. Verschied. Arten akt. Zentren liegen nebeneinander auf der C-Oberfläche; die Absorptionskraft der Kohle ist eine Funktion der Menge u. des Verhältnisses der verschied. Sorten zueinander. (Chem. pharmac. Technik 1. 89—90. 20/12. 1945.) WESLY. H 260

**Liu-Sheng Ts'ai und Kung-Yao Chuang**, *Cocosnußholzkohle von Shell. Wirkung der Konzentration von Zinkchlorid und Salzsäure auf die Aktivität*. Vff. untersuchen die Wrkg. der Konz. von ZnCl<sub>2</sub> u. von HCl auf die Aktivität von Cocosnußholzkohle (SHELL) (I), indem die Konz. beider Stoffe getrennt variiert wurde. Gemessen wurde die Aktivität der Prodd. durch den „beschleunigten Chlorpikrintest“, der nicht näher beschrieben ist. Bei HCl steigt die Aktivität der I mit steigender HCl-Konz. zunächst sehr stark, dann aber nur noch wenig an. Die Verhältnisse bei sehr kleiner HCl-Konz. sind aus den Versuchsergebnissen nicht ganz klar ersichtlich. Bei ZnCl<sub>2</sub> steigt die Aktivität ebenfalls mit steigender ZnCl<sub>2</sub>-Konz. bis zu einem Maximum u. sinkt dann langsam wieder ab. Im allg. scheinen die Ergebnisse nach der „dissolution theory of activation“ erklärt werden zu können; in dieser wird angenommen, daß Komplexionen gebildet werden, die eine Auflsg. der Cellulose verursachen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 812—13. Juli 1942.)

R. MATTNER. H 260



**K. L. Roy und D. P. Gupta**, *Untersuchungen an indischen Kohlen*. 6. Mitt. *Herstellung von Aktivkohle aus indischen Kohlen*. (5. vgl. C. 1941. II. 692.) Drei ind. Kohlensorten wurden durch Überleiten von Dampf aktiviert u. durch Prüfung der Adsorption verschied. Farbstoffe u. CCl<sub>4</sub>-Dampf auf Aktivität untersucht. Mit Zunahme des Backvermögens nimmt die erzielbare Aktivität ab. Die A-Kohle aus nichtbackender Kohle scheint techn. verwendbar zu sein, erfordert aber noch weitere Entw.-Arbeit. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 4. 189—94. 1941. Univ. f. Wissenschaften u. Technologie, Calcutta, Abt. f. Angew. Chemie.)

SCHMELING. H 260

**S. Mukherjee, K. K. Das Gupta und R. P. Banerjee**, *Charakterisierung von Magnesiumtrisilicat*. Synthet. Magnesiumtrisilicat (I) Mg<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>·nH<sub>2</sub>O wird bei Ulcus verwendet. Vff. untersuchten die potentiomet. Titrationen, den Neutralisationswert u. die Adsorptionsfähigkeit von I gegen Methylenblau. Die potentiomet. Titration zeigt, daß I einen niedrigeren charakterist. p<sub>H</sub>-Wert für die Neutralisation hat als eine Mischung aus Mg(OH)<sub>2</sub> (II) u. Kieselerde. Auch zeigen Titrationskurven von synth. Verb. niedrigere Werte als die Mischungen oder II-Suspensionen. Auf der Best. des p<sub>H</sub>-Wertes bei halbneutralisierten Suspensionen beruht eine Meth. zur Unterscheidung von I u. Mischungen. Die neutralisierende Kraft von I beruht auf seinem MgO-Gehalt. Die Adsorptionskraft gegen Methylenblau nimmt ab von I über II bis SiO<sub>2</sub>. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 19. 14—21. Jan./März 1946. Calcutta, Bengal Immunity Res. Lab.)

KORTE. H 261

**Ralph A. Morgen und Robert L. Swoope**, *Die „nutzbare Lebensdauer“ von Pyro- und Tetraphosphaten*. Verss. über die Geschwindigkeit der Hydratation von Na-Hexametaphosphat (I) u. Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (II) zeigen: I u. II hydratisieren in nHNO<sub>3</sub>-Lsg. ebenso wie I in nNaOH-Lsg. so rasch, daß sie unter diesen Bedingungen nicht als I oder II verwendet werden können, es sei denn, daß es sich um eine augenblicks verlaufende Rk. handelt. In nNaOH-Lsg. hydratisiert II sehr langsam. Die „nutzbare Lebensdauer“ von I u. II bei p<sub>H</sub> 7,0—9,0 u. 85° beträgt mindestens 24 Std.; sie nimmt mit fallender Temp. zu. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 821—24. Juli 1943. Gainesville, Fla., Univ.)

WESLY. H 264

**Vicente Iranzo Rubio**, *Ein neues Verfahren zur Herstellung von Monobarium-orthophosphat*. Die in der Literatur zur Herst. von Ba(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> vorgeschlagenen Verf. führen zu einem durch Di-, mitunter auch Tri-Ba-Phosphat u. NH<sub>4</sub>-Phosphate verunreinigten Prod., auch bei einer vom Vf. versuchten Abänderung der Konzentration. Dagegen gelingt die Herst. eines reinen Prod. ausgehend von BaCO<sub>3</sub>, wenn man dieses vorsichtig in überschüssige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (D. 1,35, 75 g auf 10 g BaCO<sub>3</sub>) einträgt, die entstandene viskose farblose Fl. in einen Destillierkolben mit Kühler u. Vorlage bringt u. die Rk. unter 18 mm Vakuum auf dem Wasserbad zu Ende kommen läßt (Temp. in der Rk.-Masse nicht über 53°). Dabei verdampft fortlaufend W., so daß die nötige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Konz. erhalten bleibt, eine Umwandlung des Ba(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zu BaHPO<sub>4</sub> oder Metaphosphat vermieden u. die Lsg. an Rk.-Prod. angereichert wird, das sich 3½ Std. nach Erreichung der Höchsttemp. (53°) im Dest.-Kolben in weißen, glänzenden Kristallen abscheidet. Diese sind nach Abnutschen des Kolbeninhalts, Waschen mit absol. A. u. Trocknen im Vakuumexsiccator genügend rein zur Analyse (Ba- u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Geh. entsprechen der Formel Ba(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, kein Kristallwasser). Durch Glühen bis zur Gew.-Konstanz entsteht Ba-Metaphosphat Ba(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> → Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. (An. Física Quím. 39. ([5] 5). 743—50. Dez. 1943. Madrid, Univ. Central, Labor. f. anorg. Chemie.)

v. DECHEND. H 264

—, *Salzproduktion in Nordrhodesien*. Die Eingeborenen von Nordrhodesien gewinnen das Salz entweder aus natürl. Salzpfannen oder aus salzhaltigen Quellen, deren ursprünglicher Salzgeh. allerdings den des Meerwassers kaum erreicht. In der trockenen Jahreszeit wird durch Verdunstung u. künstliche Eindampfung in Kesseln das Salz gewonnen, das oft mehrere hundert km weit transportiert wird. Die chem. Analyse von Salz aus einer Pfanne, in der 200 Menschen in einer Saison etwa 15 t Salz gewinnen, lautet: Na 32,50; K 2,40; Ca 0,31; Fe + Mg 0,08; Cl 45,6; SO<sub>4</sub> 21,3; Spuren Cu, Mn. Die Einfuhr steigt alljährlich an. (Bull. Imp. Inst. 41. 210—12. Juli/Sept. 1943.)

ZEDLITZ. H 274

**Kenneth A. Kobe und Norman J. Deiglmeier**, *Strontiumcarbonat aus Strontiumsulfat durch Umsetzung mit Alkalicarbonatlösung*. Quantitative Umsetzungsverss. bzgl. Wrkg. von Rk.-Zeit, Konz., Komponentenüberschuß, Temp. sowie SrSO<sub>4</sub>-Vorbehandlung u. -Herkunft werden beschrieben u. mit Literaturdaten verglichen u. ein chem. Aufbereitungsverf. für aus Cölestin u. Strontianit gemischte Vor-

kommen entworfen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 323—26. März 1943. Seattle, Wash., Univ.)  
ECKHARD. H 284

R. Norris Shreve und H. F. Wiegandt, *Aufschluß von BaSO<sub>4</sub> und SrSO<sub>4</sub> in wäßrigen Lösungen*. Die Verbb. werden mit konz. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. unter Bldg. der lösl. Modifikation von Anhydrit (CaSO<sub>4</sub>) u. des entsprechenden Chlorids versetzt u. das lösl. CaSO<sub>4</sub> durch Erhitzen auf höhere Temp. oder Anwendung wss. Methanols in die weniger akt. unlösl. Form überführt. Ähnliche Resultate erhält man durch Schmelzaufschluß der Rk.-Partner BaSO<sub>4</sub>/CaCl<sub>2</sub> bzw. SrSO<sub>4</sub>/CaCl<sub>2</sub>. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 608—13. Mai 1943. Lafayette, Ind., Univ.)  
L. MEYER. H 285

I. Cădariu, *Über die Extraktion von Aluminiumoxyd aus Tonen und anderen natürlichen Silicaten*. Beschreibung der Gewinnung von fast SiO<sub>2</sub>-freiem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ausbeute 60—70%) aus Ton u. anderen natürlichen Silicaten (15—60% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 15—73% SiO<sub>2</sub>) durch Brennen mit CaO unter Zusatz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, wodurch das Mineral in einen Zement verwandelt wird, der mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. ausgezogen wird. Aus dem Extrakt scheidet man Al(OH)<sub>3</sub> ab, das bei 1250° calciniert wird. (Bul. Soc. Ştiinţe Cluj, România 9. 515—35. April 1944. Târnăveni, Dicio Săn Martin, Rumänien, „Nitrogen“ S. A., Labor. Chim.)  
WESLY. H 294

Paresh Chandra Das Gupta und H. N. Das Gupta, *Wiedergewinnung von Titansäure aus Bauxitabfällen*. Es wird über ind. Bauxitvork. berichtet, bei welchen Titansäuregehh. von rund 16% festgestellt wurden, die nach der Aufarbeitung der Bauxite nach dem BAYER-Verf. in den verbleibenden Luxrückständen auf rund 40% anstiegen. Das veranlaßte die Vff. zur Durchführung von Verss., diese Titansäure zu gewinnen u. so wurden diese Rückstände in einer Reihe systemat. Verss. sowohl mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als auch mit Hydrogensulfat unter verschied. Vers.-Bedingungen aufzuschließen versucht. Auf Grund dieser Verss. wird ein Verf. empfohlen, nach welchem die Luxmasse mit einer Na-Hydrogensulfatlsg. eingedampft wird. Dabei kommt es zu einem starken Aufschäumen. Wenn dann weiter auf 300° erhitzt wird, hinterbleibt eine bröcklige M. von poröser Struktur u. wird ein weitgehender Aufschluß erreicht. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 4. 16—20. 1941.)  
DIETL. H 321

H. F. Johnstone und W. E. Winsche, *Geschmolzene Salzmischungen als Reaktionsmedien*. Aus Verss. u. theoret. Betrachtungen über Phasendiagramme zur Rk. von SO<sub>2</sub> u. Luft-O<sub>2</sub> mit Metalloxyden in NaCl + FeCl<sub>3</sub>-Schmelzen bei Temp. über 500° ergab sich die Möglichkeit, aus Ilmenit das Fe abzutrennen u. ein leicht zu reinigendes TiO<sub>2</sub> zu gewinnen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 435—39. Mai 1944. Urbana, Ill., Univ.)  
ECKHARD. H 321

Harris Holtzman, *Alkalibeständigkeit von Eisenblau*. Die Alkalifestigkeit von Cyaneisenblau wird durch Einbau von Ni verbessert. Die Eisenblaus werden als Salze der mehrkernigen „Berlinsäure“ aufgefaßt, die auf Bldg. der Ni- u. anderen Me-Salze untersucht wurde. Für die letzteren ergaben sich keine allg. stöchiometr. Formeln. Die günstige Wrkg. des Ni-Salzzusatzes wird theoret. gedeutet. Übersicht über die Literatur der Eisenblaus (46 Zitate). (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 855—61. Sept. 1945. Roseban, Staten Islands, N. Y., Ansbacher-Siegel Corp.)  
SCHEIFELE. H 354

H. G. Raggatt, *Australiens Mineralindustrie im gegenwärtigen Krieg*. Im einzelnen behandelt werden die Industrie der Edelmetalle, Öle, des Eisens u. Stahls, der Fe-Legierungen, von Pb, Zn, Cu, Sn, der Leichtmetalle, von As, Sb, der Mineralien der Küstensande (Konzentrierung von Zr, Rutil u. Monazit), von S, der Sulfide, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Phosphate von Glimmer u. Asbest. (Royal Soc. of New South Wales 23. 6. 1943, ref. nach Bull. Imp. Inst. 42. 279—97. Okt./Dez. 1944.)  
GEHLEN-KELLER. 6148

H. Gordon Damon, *Ursprung und Verteilung von Spiculit bei Lampasas, Lampasas-Bezirk, Texas*. Die in der Technik verwertbaren Kalksilicatgesteine finden sich in Texas bei Lampasas in kretaz. Kalklagen eingeschaltet vor. Sie sind z. T. zur Gewinnung von Tripelerde verwertbar, ihr Kieselsäuregeh. gründet sich auf das Vorhandensein von Diatomeen u. Schwämmen. Analysen aus Proben der 2—4 m mächtigen Horizonte. (Univ. Texas Publ. 1943. 271—82. 1/1., ausgeg. 1946.)  
ZEDLITZ. 6148

J. E. Laschinger, *Die Technologie des Vermiculits*. Übersicht über Vork., Aufbereitung u. Anwendung des südafrikan. Minerals Vermiculit, das ident. mit den in den Vereinigten Staaten vorkommenden Mineralien Culsagelit u. Hallit ist (Al-Fe-Mg-Silicat). (Mining J. [London] 222. 567—69. 16/9. u. 581—82. 23/9. 1944.)  
WESLY. 6148



**B. S. Kulkarni und S. K. Kulkarni Jatkar**, *Aktivierung und klärende Eigenschaften von Fuller's Erde*. 7. Mitt. *Aktivierung von Fuller's Erde*. (6. vgl. C. 1940. I. 1632.) Vff. geben einen Überblick über bisher von ihnen verwandte Methoden zur Aktivierung u. bleichenden Wrkg. der Fuller-Erde. Sie beschreiben einen neuen trockenen Aktivierungsprozeß, der darin besteht, rohe Erde mit 20%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 150° zu erhitzen. (Proc. nat. Inst. Sci. India 9. 111—16. 16/7. 1943.)

ITZEROTT. 6156

**S. G. Sastry**, *Einige Ausblicke der Schwerchemikalienindustrie in Indien*. Auf nahezu allen Gebieten der Schwerchemikalienerzeugung — mit Ausnahme von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — ist in Indien eine große Lücke zwischen Produktions- u. Verbrauchszahlen. Es werden Vorschläge gemacht, wie diese Lücke geschlossen werden kann, u. es wird erörtert, wie die Steigerung der Schwerchemikalienerzeugung den weiteren Ausbau der chem. Industrie Indiens zu fördern vermag. Am dringlichsten ist die Errichtung synthet. NH<sub>3</sub>-Anlagen, sowohl für Friedens- wie für Kriegzeiten. Ein bes. Problem stellt die Versorgung des Landes mit Glycerin u. Toluol dar. (Proc. nat. Inst. Sci. India. 9. 85—90. 16/7. 1943.)

FREE. 6158

**J. L. Sarin**, *Möglichkeiten der Schwerchemikalienindustrien im Punjab*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird auf die Bedeutung des Punjab für die Versorgung Indiens mit Schwerchemikalien aufmerksam gemacht. Steinsalz, Kalk, Gips, Pyrit u. Kohle bilden eine ausreichende Basis für die Versorgung mit Säuren u. Alkali. Daneben sind Möglichkeiten für die Gewinnung von K-Salzen, Borax, NH<sub>4</sub>Cl u. Mg-Salzen vorhanden. Trotz dieses natürlichen Reichtums hat eine industrielle Erschließung des Gebietes kaum begonnen. (Proc. nat. Inst. Sci. India 9. 99—104. 16/7. 1943.)

FREE. 6158

**S. P. Sen und J. Datt**, *Einige Beobachtungen über die Industrien der Schwerchemikalien in Indien*. Krit. Betrachtungen über die Verhältnisse in der ind. Schwerchemikalienindustrie. Es wird gefolgert, daß durch straffere Organisation ein großer Teil des Schwerchemikalien- u. Rohstoffimports durch Eigenerzeugung ersetzbar ist. (Proc. nat. Inst. Sci. India 9. 125—30. 16/7. 1943. Calcutta, Bengal Chem. & Pharm. Works.)

FREE. 6158

## VI. Silicatechemie. Baustoffe.

**W. A. Weyl**, *Die mechanische Festigkeit von Glas*. 1. Mitt. Ziel der Arbeit ist, eine gemeinsame Basis für die Diskussion der Festigkeit von Gläsern, Metallen u. organ. Plastiken zu finden, um dadurch die scheinbaren fundamentalen Unterschiede im Verh. dieser Stoffe zu beseitigen. Dabei wird von folgenden Beobachtungen ausgegangen: 1. Mol. Vorgänge beim Zerreißen: Theor. Behandlung ergibt sowohl nach der Ableitung von ZWICKY als auch nach der von POLANYI etwa 10<sup>3</sup>mal größere Werte als die prakt. gemessenen. — 2. Die Zerreißfestigkeit (Zfk.) ist eine „strukturempfindliche“ Eig. (d. h. abhängig von „Baufehlern“ des Glases). — 3. Die Rolle von Baufehlern: Die Baufehlertheorie liefert nicht nur die Erklärung dafür, daß mit abnehmendem Querschnitt die prakt. gefundene Zfk. zunimmt, sondern macht auch die weiteren Beobachtungen verständlich. — 4. Einfl. der Temp.: Erklärung des Minimums der Zfk. bei etwa 200° u. der Zunahme bei höheren Temp. nach SMEKAL (Abrundung der gefährlichen scharfen Kanten an Fehlbaustellen). — 5. Einfl. der Belastungsdauer: Nach allem neueren Beobachtungsmaterial muß der von SMEKAL gegebenen Erklärung zugestimmt werden, wonach der Bruch in 2 Abschnitten erfolgt, indem zuerst langsame Vergrößerung einer Oberflächen-Fehlbaustelle unter Mitwrkg. von Feuchtigkeit eine Querschnittsverkleinerung bewirkt, wobei eine glatte, spiegelnde Bruchfläche erzeugt wird, danach tritt der eigentliche Bruch mit rauher Oberfläche ein. Der erste Vorgang ist von der Belastungsdauer abhängig u. bewirkt die als „Ermüdung“ bezeichnete Abnahme der Zfk. mit zunehmender Dauer der Belastung. Die Ermüdung ist nach PRESTON von der Temp. abhängig (Maximum bei 200°), was ebenfalls auf Mitwrkg. einer Rk. mit dem oberflächlichen Wasserfilm oder mit der Luftfeuchtigkeit hinweist. — 6. Einfl. der Umgebung: Es wird versucht, ein Bild der eben erwähnten Oberflächenrk. auf Grund der derzeitigen Kenntnisse von der Oberflächenchemie der Silicatgläser zu geben. Vf. berichtet zunächst über die Beobachtungsdaten, die er, wie folgt, erklärt. Durch OH-Ionen wird auf chem. Wege eine Trennung von Si—O—Si-Bindungen in der Oberflächenschicht des Glases herbeigeführt, die die mechan. Kräfte, die zu deren Überwindung erforderlich sind, verstärkt. Es ist wahrscheinlich, daß die Geschwindigkeit des ersten langsameren Vorganges beim

Zerreißen von der Ausbreitungsgeschwindigkeit des H<sub>2</sub>O-Films auf der neu gebildeten Oberfläche beherrscht wird. Zum Verständnis des Zusammenwirkens von mechan. u. chem. Kräften beim Zerreißvorgang wird der Elementarprozeß bei der Trennung von Si<sup>4+</sup> u. O<sup>2-</sup> u. dessen Temp.-Abhängigkeit betrachtet, wodurch die experimentellen Beobachtungen erklärbar werden. — 7. Einfl. einer unter Kompression vorgespannten Oberflächenschicht: Dieser besteht vor allem darin, daß die Zfk. erhöht wird, weil die Vorspannung die Ausbreitung mol. Oberflächenrisse verhindert. (Glass Ind. 27. 17—21. 32. 34. 36. 38. 48—50. Jan. 1946.)

SPANGENBERG. 6200

W. A. Weyl, *Die mechanische Festigkeit von Glas*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Formulierung der Grundlagen für einen Vgl. der Festigkeit von Glas mit der von anderen Materialien: 1. Die Zerreißfestigkeit (Zfk.) von Glas im Vgl. mit der von organ. Polymerisationsprodd.: Gleichartig ist die Zunahme der Zfk. mit abnehmendem Faserquerschnitt. Hinsichtlich des Einfl. der Temp. nehmen die organ. Plastika eine Stellung zwischen den spröden Gläsern u. den geschmeidigen Metallen ein, die in Abhängigkeit von ihren Struktureigg. sich mehr dem einen oder dem anderen Extrem nähern kann. Hochmol. Harze mit langen Kettenmoll., die Querbindungen aufweisen, ähneln in Struktur u. chem. Eigg. den Silicatgläsern (bei Zimmertemp. spröde, beim Erwärmen Zunahme der Zfk. ohne Deformation, bei genügend hohen Temp. aber plast. Deformation wie bei Metallen, daher Maximum der Zfk. oberhalb Zimmertemp.). Wenn die Polymerisationsprodd. aber Mangel an dreidimensionalen Querbindungen aufweisen, sind sie „thermoplast.“, so daß sie wie Metalle gefährliche mol. Spannungen durch Nachgeben aufheben können. Chem. bedingte „Ermüdung“ ist wie bei Silicatgläsern auch bei organ. Fasern bekannt, aber die große Variabilität hinsichtlich der Bindungsmöglichkeiten schafft organ. Materialien, die große Unterschiede in der Beeinflussbarkeit durch Feuchtigkeit aufweisen. — 2. Die „Ermüdung“ von Glas im Vgl. mit anderen Erscheinungen „chem. Ermüdung“: Al ergibt zwar nicht an Luft, wo eine Oxydschicht schützend wirkt, aber in Seewasser eine mit der Zeit abnehmende Zfk.; Messing zeigt in NH<sub>3</sub>-haltiger Atmosphäre gleiche Ermüdungserscheinungen; Gummi weist Ermüdungserscheinungen auf in Luft oder O<sub>2</sub>, nicht aber in N<sub>2</sub>, weil O<sub>2</sub> einen korrodierenden Einfl. ausübt (nach NEAL u. NORTHAM). Die Sonderstellung der Ermüdung von Gläsern verschwindet also, wenn andere Materialien unter vergleichbaren Bedingungen betrachtet werden. — 3. Die Zfk. von Glas im Vgl. mit der Ermüdungsfestigkeit von Metallen: Unter oszillierenden Beanspruchungen zeigen Metalle auch eine „Ermüdung“, d. h. die Zfk. ist dann niedriger als bei stat. Beanspruchung, weil die Fähigkeit zu plast. Fließen u. damit zur Überwindung der schädlichen Einfl. der Oberflächenbaufehler durch die immer wiederholte Beanspruchung verloren geht. Dieser Zustand der Metalle ist daher der, der mit dem n. der Gläser verglichen werden kann, u. in ihm ist wie bei den Gläsern die Zfk. stark von der Natur der Oberfläche (poliert oder rauh, vorgespannt oder nicht) abhängig. Die Analogie erstreckt sich auch auf die Zunahme der Zfk. bei Erhöhung der Temp. (für Metalle festgestellt durch LEA, für Stahl u. Fe-Legierungen durch MOORE u. JASPER). — 4. Die Zfk. von „gehärtetem“ Glas im Vgl. mit der Ermüdung von unter Druck vorgespannten Metallen: Durch das kontrollierte Abschrecken von Glas wird dessen Oberfläche in einen Spannungszustand gebracht, der die Erweiterung von Baufehlern u. damit die erste Phase des Zerreißvorganges verhindert. Dieses Verh. u. Verf. ist altbekannt (z. B. Arbeiten von SCHOTT, die zum Verbundglas führten). Erst 1929 wurde durch systemat. Arbeiten von FÖPPL analoges Verh. durch Verbesserung der Ermüdungsdauer bei Metallen mit vorgespannter Oberfläche festgestellt. Das übliche Stressdiagramm für einen belasteten Stab ist daher nach ALMEN sowohl für Gläser wie für Metalle unter oszillierender Druckbeanspruchung dadurch abzuändern, daß eine zusätzliche Größe für die Zfk. in der Oberflächenhaut eingeführt wird. (Glass Ind. 27. 74—76. 96. 98. 100—01. Febr. 1946.)

SPANGENBERG. 6200

Milota Fanderlik, *Kinetik der Kühlung und physikalisch-chemische Homogenität des Glases*. Unter der Voraussetzung zweier Zustände von Glasmoll. ( $\alpha$  = unterhalb,  $\beta$  = oberhalb des Umwandlungsintervalls stabil) wird der Verlauf des Glasumwandlungsgrades  $\beta \rightarrow \alpha$  durch die Gleichung für die Geschwindigkeit bimol. Rkk., der „Rekonstitution“, sehr genau ausgedrückt:  $1/N - 1/N_0 = k \cdot t$ ;  $N$  = Anzahl der Ionen zur Zeit  $t$ ,  $N_0$  = Anzahl der Ionen zu Beginn der Rk.,  $k$  = Rekombinationskonstante. Durch Einführung des Gleichgew.-Brechungsindex für die Temp.  $T$  wird die Gleichung modifiziert:  $1/(N_0 - N) - 1/(N_0 - N_0) = k \cdot t$ . Die Konstanten des Gleichgewichtszustandes werden berechnet u. die Werte für



$n_{\alpha}$  1,51910 u.  $n_{\beta}$  1,51798 für die zugehörige Temp.  $n_T$  eingeführt. Die Konstanten  $\beta \rightarrow \alpha$ , für gleiche Temp. u. verschied. Temperzeiten berechnet, sind erst nach einer gewissen Anfangszeit der Umwandlung als Konstanten zu betrachten. Damit wird die Ansicht bestätigt, daß es sich bei der anfänglichen Umwandlung der bei hoher Temp. beständigen Moll. um eine Rk. höherer als bimol. Ordnung handelt. Bei der umgekehrten Rk., der Umwandlung  $\alpha \rightarrow \beta$ , zeigt die Berechnung nicht die gewünschte Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Es handelt sich hier wahrscheinlich um eine kompliziertere Erscheinung. — 9 Diagramme, 8 Tabellen, 43 Literaturangaben. (Sklářské Rozhledy 22. 120—31. 1946. Königgrätz [Hradec Králové], Vých. sklářský úst. Dr. E. Beneše.) ROTTER. 6200

**T. H. Wang und W. E. S. Turner, Einige spektrophotometrische Untersuchungen eisenoxydhaltiger Natron-Kalk-Kieselsäure-Gläser.** I. Mitt. *Der Einfluß der Konzentration und der Fe(III)-Fe(II)-Dissoziation.* Die von N. E. DENSEM u. W. E. S. TURNER (C. 1939. I. 4240) hinsichtlich des Gleichgew. zwischen *Fe(III)-* u. *Fe(II)-Oxyd* untersuchten Natron-Kalk-Kieselsäure-Gläser wurden im sichtbaren Gebiet spektrophotometr. untersucht. Für die Spektrophotometrie im Sichtbaren wurde das bereits früher beschriebene Gerät von T. H. WANG (London, Edinburgh Dublin philos. Mag. J. Sci. 34 (7). [1943.] 684.) verwendet. Es ist geeignet, zur Erfassung geringer Absorptionen, die in Gläsern durch die Anwesenheit von Spuren färbender Mittel verursacht werden u. daher auch zur Ermittlung des Entfärbungsvorganges in Gläsern. — Bei Durchführung der Verss. wurde von einem Glas der Zus.: 75%  $SiO_2$ , 10  $CaO$  u. 15  $Na_2O$  ausgegangen, dem 0,002—12,5% Eisenoxyd (als  $Fe_2O_3$  berechnet) zugefügt wurden. Die Proben lagen in Stabform vor. Sie wurden zwecks Vermeidung von Absorptionsveränderungen im Dunkeln aufbewahrt. Das Gemenge für die Gläser wurde aus reinstem *Bergkristall*, reinstem *calc. Na-Carbonat* u. gebranntem ausgefälltem Kalk hergestellt. Vor dem Schmelzen wurde das Gemenge 6 Std. bei 730° im Quarztiegel im elektr. Muffelofen gesintert u. sodann bei 1400° im Pt-Tiegel bei stets gleichbleibender Dauer (von 22 Std.) geschmolzen. — Bei geringen Konz. an Eisenoxyd (ausgedrückt als  $Fe_2O_3$ ) unter 0,3% findet eine deutliche Steigerung der Dissoziation des  $Fe_2O_3$  statt; die Zunahme der *FeO*-Konz. ist für die beträchtliche Absorption im Rot verantwortlich, die durch eine mäßige Red. der *Fe(II)*-Absorption vergrößert wird. Unter 0,2%  $Fe_2O_3$  äquival. Konz. übt *Fe(II)* das größere Färbungsvermögen aus. Extrapolation der Ergebnisse zeigte, daß niedrige  $Fe_2O_3$ -Konz., wenn nur *Fe(III)* vorliegt, den Natron-Kalk-Kieselsäure-Gläsern der berechneten Zus. eine gelbe oder grünlichgelbe Färbung erteilen, was auf die beträchtliche Absorption im Blau u. Rot zurückzuführen ist. Bei Konz. über 0,6% verläuft die Absorption in anderer Form. Sie wird von *Fe(III)* verursacht. Sie ist im allg. viel größer als bei geringeren Konzentrationen. Bes. stark ist sie im Blauviolett u. reicht wahrscheinlich bis in das UV. Die höhere Absorption des *Fe(III)* ist gegenüber einer Wärmebehandlung empfindlich, allerdings bei niedrigen Konz., bei denen die Komponente der geringen Absorption vorherrscht, wurde keine Wrkg. nach Erhitzen auf nahe dem F. beobachtet. — Zahlreiche Tabellen u. Schaulinien als Vers.-Belege, ebenso ausführliche Diskussion der Ergebnisse s. Original. (London, Edinburgh Dublin philos. Mag. J. Sci. 34 (7). 744—66. Nov. 1943. Sheffield, Univ., Dep. of Glass Techn.)

FREYTAG. 6200

**F. Bonte, Untersuchungen an Quarziten.** Die Art u. Durchführung der Verss. geschah durch Messung der Längenänderung zylindr. Probekörper mit u. ohne Belastung beim Glühen bis 1500° in einem Kohlegrießwiderstandsofen. Die Berechnung des Umwandlungsgrades erfolgte außerdem auf Grund der pyknometr. best. D., des Vol.-Gewichtes u. der Porosität. Ferner wurden Beobachtungen an Dünnschliffen vorgenommen. Die Unters. der Quarzite erstreckte sich auf 5 Proben: Kristallquarzit bzw. Felsquarzit; Quarzit mit granulösem Quarzzement; kristallinen Felsquarzit u. 2 basaltzementhaltige Findlingsquarzite, deren chem. Zus. mitgeteilt wird. An Hand der Ausdehnungskurven u. der Mikrobilder wurde nur Umwandlung des Quarzits in Cristobalit, nicht aber in Tridymit festgestellt. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 77. 141—44. 20/7. 167—68. 20/8. 213—16. 20/10. 229—32. 20/11. 243—44. 20/12. 1944. 78. 20—24. 20/2. 1945.) HENTSCHEL. 6206

**W. P. Barsakowski, Der Einfluß der Zusammensetzung von Glasuren von Hochvortporzellan auf ihre Mikrostruktur und Kristallisationsfähigkeit.** Die Unters. erfolgten durch 5std. Erhitzen der auf eine Siebgröße von 6400 Öffnungen/cm<sup>2</sup> gebrachten Mischungen auf 1360—1350°. In den erhitzten russ. Glasurmischungen G 8 (I) u. G 13q (II), von denen I u. a. 3,6%  $Cr_2O_3$ , 3,2%  $Fe_2O_3$ , 4,15%  $CaO$  u.

2,50 % MgO u. II 3,9 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,85 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9,8 % CaO u. 0,3 % Mg enthielt, fanden sich dunkelbraune Flocken von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie ungelöste Quarzkörner, außerdem in II an der Grenzfläche Porzellan-Glasur eine Schicht farbloser, wahrscheinlich beim Erkalten wieder ausgeschiedener Kristalle. Auch in einer amer. Glasur wurde eine Kristallisation an der Grenzfläche festgestellt. Der Einfl. von Zusätzen auf die Mikrostruktur u. Kristallisation wurde an der Glasur GSU untersucht. 2 Diagramme, in denen die Unters.-Ergebnisse nach der mineralog. bzw. chem. Zus. zusammengestellt sind, zeigen, daß auf die Kristallisation der glasartigen Masse der Glasur die Ggw. von Kaolin, aber nicht die Erhöhung des Al-Geh. einen Einfl. hat. Die Kristallisation wird somit vornehmlich durch die mineralog. Zus. bestimmt. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. 747—55. 1946.)

FÖRSTER. 6212

**L. E. Thies, Steatitglasuren.** Es wird eine Anzahl hoch u. niedrig feuerfester Glasuren (I) in bezug auf ihre mechan. u. elektr. Eigg. untersucht. Bes. wird auch ihre Resistenz gegenüber Wärmeshock geprüft. Die besten I für ein-Feuer-Verwendung bei Standard Pyrometerkegel 10—11 sind die mit hohem Feldspatgeh. oder aus Feldspat-Nephelein-Syenit-Mischungen, die besten niedrig feuerfesten I die aus Pb-B-Silicat oder Pb-B-Al-Silicat-Fritten mit Zusatz von plast. Ton als Suspensionsmedium hergestellt. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 84—86. 1/3. 1946. Schenectady, N. Y., Gen. Electric Comp., Porcelain Manufacturing Div.)

WALCKER. 6212

**William J. Smothers und Paul G. Herold, Untersuchung der Fließigenschaften von konzentrierten Ton-Wasser-Gemischen.** Für viele techn. Zwecke, bes. in der keram. Industrie, sind Meßmethoden u. kennzeichnende Materialkonstanten erwünscht, die über die Verarbeitbarkeit plast. Ton-Wasser-Gemische Auskunft geben; das hierzu bisher bekannte wird in einer ausgedehnten Literaturübersicht krit. dargestellt. An 3 Mustertonen studieren Vff. die Wrkg. des H<sub>2</sub>O-Geh. adsorbierter Ionen u. der Partikelgröße. Schließlich werden verschied. Formen von mathemat. Ansätzen zu Gleichungen für die Darst. der Ergebnisse diskutiert. (Missouri School Mines Metallurgy, Bull., techn. Ser. 15. Nr. 3. 1—101. Juni 1944. Rolla, Mo., Exp. Station, School of Mines.)

ECKHARD. 6216

**L. A. Smith, Fortschritte in der Verwendung von feuerfesten Stoffen im Jahre 1945.** Überblick. (Blast Furnace Steel Plant 34. 241—43. Febr. 1946. Jones & Laughlin Steel Corp.)

HABEL. 6218

**C. L. Norton jr. und Bradford Hooper, Bemerkungen über die Reaktionen zwischen MgO und verschiedenen Arten feuerfester Stoffe.** Tabletten aus MgO wurden im Kontakt mit Ziegeln aus verschied. feuerfesten Stoffen — tonerdehaltige Massen mit 35—98 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sowie SiC, Magnesit, Zirkon, Chromit, Chrommagnesit u. Forsterit — auf Temp. von 1205°, 1425° u. 1540° erhitzt u. visuell das Eintreten einer Schmelze oder einer Rk. beurteilt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt: Steine auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Basis mit 60% oder mehr Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sowie Chromit, Chrommagnesit, Magnesit u. Forsterit sind bei Berührung mit MgO bis zu 1540° beständig. Steine aus SiC u. ZrO<sub>2</sub> sind wegen beginnenden Schmelzens bei dieser Temp. ungeeignet. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Massen mit geringer Feuerfestigkeit zeigen schon unterhalb 1540° deutliche Korrosion. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 364—67. 1/12. 1946. New York.)

HENTSCHEL. 6218

**A. L. Bradley, J. H. Chesters und D. F. Marshall, Die Eigenschaften dolomitischer Flickmassen.** Die Eigg. des gebrannten Dolomits können ausgedrückt werden durch seine Schüttdichte, seine chem. Analyse u. seine Korngröße. Zerkleinerter Dolomit verdirbt leichter als grobstückiger; beide können jedoch in geschlossenen Behältern wenigstens 6 Monate lang aufbewahrt werden. Mit Teer versetzter Dolomit verliert im Laufe der Zeit seine Stampffähigkeit, die aber durch Erhitzen u. Vermischen mit 2% Kreosot wiederhergestellt werden kann. Deshalb wird der Teer zweckmäßig erst kurz vor Gebrauch der M. zugesetzt. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 35. 9—27. 1946.)

HANS HOFFMANN. 6218

**A. L. Bradley, J. H. Chesters und M. Douglas, Die Eigenschaften von Dolomit und die Erzeugung und Prüfung von gebranntem Dolomit.** CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (I), der meist zur Erzeugung von gebranntem Dolomit (II) verwendete Rohstoff, weist Schwankungen in seinen physikal. Eigg., bes. in der Porosität auf. I zersetzt sich rasch oberhalb 700°, wobei die Porosität zunimmt. Bei 900° erreicht die Zers. einen Höchstwert. Oberhalb 1200° beginnt I unter starkem Rückgang der Porosität zu schrumpfen. D. nimmt zwischen 800 u. 900° rasch zu, um dann unverändert zu bleiben. An der Luft oder in Wasserdampf nimmt II um so rascher Feuchtigkeit auf, je feiner



das Korn ist u. je niedriger die Brenntemp. war. Die Wasseraufnahme geht mit einem Zerbröckeln einher. Die Sinterung von II ist eine Funktion der Menge des vorhandenen feinen Korns. Durch Zusatz von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder SiO<sub>2</sub> (vor dem Brennen) wird II dauernd stabilisiert, d. h. die Wasseraufnahme unterbunden. Eine zeitweilige Stabilisierung bewirken Leichtmineralöle oder Stearinsäure. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 33. 13—48. 1946.)

WESLY. 6218

**A. L. Bradley und A. H. Jay, Ergänzung.** — *Dolomit, seine Struktur und Veränderung während des Brennens.* (Vgl. vorst. Ref.) MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist eine einzelne Verbindung. Dolomitgesteine, deren Ca-Geh. höher ist als der Formel MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> entspricht, stellen eine Mischung von Dolomit (I) u. Calcit dar. Röntgenunters. u. Gewichtsbestimmungen zeigen, daß I sich zwischen 600 u. 900° zersetzt, wobei CaCO<sub>3</sub> entsteht, das sich seinerseits bei ca. 900° zersetzt. Die Kristallgrößen der MgO- u. CaO-Phasen im Temp.-Gebiet 1100—1800° werden in einem Diagramm wiedergegeben. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 33. 48—52. 1946.)

WESLY. 6218

**A. H. B. Cross, D. F. Marshall und R. J. Sarjant, Die Gewinnung von gebranntem Dolomit zur Verwendung als Ofenfutter.** Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Gewinnung von gebranntem Dolomit (I) als Ofenfutter, die Kennwerte der zur Zerkleinerung dienenden Mühlen u. die mechan. Eig. des I. Die Mühlenkennwerte werden in Wechselbeziehung gebracht. Für die Zers. des I wird eine Gleichung abgeleitet. Zur Herst. von Ofenfutter werden Mischungen von Dolomit u. Teer zusammengestellt u. untersucht. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 33. 52—92. 1946.)

WESLY. 6218

**J. C. Hayman, D. F. Marshall und E. Shaw, Die Anwendung von Dolomitfutter im Siemens-Martin-Ofen.** (Vgl. vorst. Ref.) Beschreibung der zum Auskleiden von Siemens-Martin-Öfen mit Dolomitfutter angewandten Arbeitsweise (Mahlen u. Teeren des Dolomits, Erwärmen, Eindämmen u. Brennen der Mischung. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 33. 110—17. 1946.)

WESLY. 6218

**W. C. Bell, Die Aufbereitung und Anwendung von Dolomit in den Corby-Werken der Firma Stewarts and Lloyds, Ltd.** Beschreibung der Eig. u. Aufbereitung (Teeren, Eindämmen, Einbrennen) des zur Auskleidung der Konverter u. elektr. Öfen eines Stahlwerkes verwendeten Dolomits u. der Überwachung der Futtereigenschaften. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 33. 154—74. 1946.)

WESLY. 6218

—, *Aussprache über die Entwicklung der monolithischen Dolomitauskleidungen.* Aussprache über die vorst. Referate. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 33. 175—253. 1946.)

WESLY. 6218

**W. L. Kerlie, Die Teerbindung von gebranntem Dolomit.** Es wurde ein App. entwickelt zur Unters. des Einfl. von Teer auf die Eig. von Stampfmassen. Der günstigste Teergeh. wurde festgestellt u. der Einfl. des Naphthalin geh. u. der Viscosität des Teeres berücksichtigt. Zusätze bis 4,8% Naphthalin zum Teer beeinträchtigen nicht die Bruchfestigkeit der kalten M., während Teere mit 6% Naphthalin geh. die Hydratisationsgeschwindigkeit von geteertem Dolomit im Vgl. zu solchen Massen mit 1%ig. Naphthalin geh. des Teeres etwas herabsetzen. An auf 730° erhitzten Stampfmassen wurde festgestellt, daß ein Teerüberschuß die Bruchgefahr erhöht u. zu Deformationen während des Erhitzens Anlaß gibt. Die Vol.-Ausdehnungskurve zeigt, daß bei 300° eine plötzliche Ausdehnung stattfindet, während bei unzureichendem Teergeh. eine Änderung erst bei 1000° feststellbar ist, die wahrscheinlich auf eine Rekristallisation zurückzuführen ist. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 35. 27—49. 1946.)

HANS HOFFMANN. 6218

**Hobart M. Kraner, Eigenschaften und Ausführung von feuerfesten Stoffen für Hochofenherde.** Besprochen werden die Betriebseigg. von feuerfesten Tonsteinen u. Kohlenstoffsteinen als Herdauskleidung von Hochofen. Es wird die Forderung nach geeignetem Steinmaterial erhoben an Hand einer Hochofenstörung, wo die Ausmauerung unterhalb des Abstichloches ausbrach u. der Herdboden tief mit Fe durchtränkt war. Diskussion. (Blast Furnace, Coke Oven, raw Mater. Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., Proc. 5. 40—59. 1946. Bethlehem, Pa., Bethlehem Steel Co.)

HOCHSTEIN. 6218

**A. E. Dodd und A. T. Green, Untersuchung über Pfannenauskleidungen für den Guß von basischem Siemens-Martin-Stahl.** Die Unters. wurden an Pfannenauskleidungen bei 3 Stahlwerken durchgeführt. Zu den wichtigsten Faktoren, die die Lebensdauer der Auskleidungen beeinflussen, gehören das Gewicht der von der Pfanne zu entfernenden Schlacke u. der Angriff durch den Metallstrom beim Abstich des Ofens. Die Ausführung der feuerfesten Auskleidung durch die Schlacke

hängt von der Basizität der Schlacke ab. Fl. Eisenschlacke dringt tiefer in die Poren der Auskleidung ein als zähflüssige Kalkschlacken. Tonerreichere Auskleidungen (38%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sind nicht haltbarer als dichte, gut durchgebrannte kieselsäurereichere (30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Schlecht gebrannte Auskleidungen sind weniger haltbar als gut gebrannte Erzeugnisse aus dem gleichen Ton. — Schrifttumsübersicht. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 32. 293—322. 1946.) HANS HOFFMANN. 6218

N. E. Dobbins und W. J. Rees, *Die Schmelzbeziehungen des Dreistoffsystems Magnesit-Dolomit-basische Schlacke und anderer feuerfester Stoffe mit basischer Siemens-Martin-Ofenschlacke*. Die Schmelzbeziehungen des genannten Dreistoffsystem wurden bestimmt. Bei Temp. bis zu 1650° verhalten sich alle Mischungen aus Magnesit u. Dolomit gleich. Obgleich eine eutekt. Mischung von  $\text{CaO}$  u.  $\text{MgO}$  die ähnlichen Schmelzeigg. wie Dolomit gegenüber bas. Schlacke aufweist, hat  $\text{CaO}$  selbst eine größere Schlackenlöslichkeit als jede andere Mischung. Ebenso wurden die Verb.  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  u.  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  untersucht. Ihrem Verh. bas. Schlacke gegenüber gleicht die erste Verb. dem Magnesit u. die zweite dem stabilisierten Dolomit. Auch wurde die Verwendung von  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  für feuerfeste Zwecke in Erwägung gezogen, die Verarbeitungsschwierigkeiten aufgezeigt u. die Vorteile besprochen. — Schrifttumsübersicht. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 32. 275—86. 1946.) HANS HOFFMANN. 6218

Gustavo Rubbel Elsing, *Feuerfeste Kästen*. Krit. Bemerkungen zur Frage der Korngrößenverteilung bei Kästen zum Einsatz zu brennender Keramiken u. der zweckmäßigen Zus. der M., Verwendung von Kaolin u. Schamotte usw. (Metalurgia y Electr. 8. Nr. 82. 57—58. Juni 1944.) R. K. MÜLLER. 6218

J. J. Gingold, *Mechanische Anomalien an stranggepresstem Steatit*. Bei der Unters. der Festigkeit von Steatitrohren zeigte sich, daß der Bruchmodul u. die Druckfestigkeit in Vers.-Körpern mit gleichem äußeren Durchmesser bei abnehmender Wandstärke abnimmt; die Stoßfestigkeit zeigt ein Maximum. Diese anomale Festigkeitsabnahme läßt sich mit der Annahme erklären, daß der durch das Brennen erzeugte natürliche Überzug sich wie eine unter Zugspannung befindliche Glasur verhält. Es läßt sich dies dadurch beweisen, daß man eine Zunahme der Festigkeit beobachtet, wenn man den natürlichen Feuerglanzüberzug der Steatitisolatoren durch Sandstrahlbehandlung entfernt. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 228—30. 1/8. 1946. Creighton, Pa., Pittsburgh Plate Glass Co.) HENTSCHEL. 6218

J. Colin Gullen, *Moderne Entwicklungen in der Herstellung und Überprüfung von Portlandzement*. Kurze Schilderung der Quarzsandabtrennung aus  $\text{SiO}_2$ -reichem Rohmaterial, der neueren Drehofenkonstruktionen mit verschied. Kühlungseinrichtungen, des „LEPAL“-Ofens u. der Kurzöfen mit Abhitzeverwertung sowie einiger neuer Prüfmethoden wie Best. der Mallfeinheit durch Luftwiderstandsmessung, des Brenngrades aus dem Schüttgewicht u. der Festigkeit durch Vibrationsverfahren. (Chem. and Ind. 1944. 395—97. 18/11. Abertshaw and Bristol Channel Portland Cement Co. Ltd.) ECKHARD. 6222

Rune Hedin, *Die Widerstandsfähigkeit von Zement, insbesondere Zementrohren, in aggressiven Wässern und Böden*. Eine Zusammenstellung von Mitteilungen aus techn. Zeitschriften (international) über die Widerstandsfähigkeit von Zementen und Zementrohren gegen die Einfl. von stark angreifenden Grundwässern (Säuregrad, Sulfat- u. Magnesiageh., Moorwasser usw.). (Svenska Forskningsinst. Cement Betong Kungl. Tekn. Högskolan Stockholm, Medd. 1945. Nr. 4. 1—14.) KÜHNERT. 6222

O. Godskesen, *Zerstörung eines Betonrohrs unter Glimmerton enthaltendem Schutt*. Bei einem unter einer Eisenbahn führenden Betonrohr werden starke Beschädigungen festgestellt, als deren Ursache das Durchsickern von W. durch eine Glimmertonschicht mit einem Geh. an Sulfaten aus der Verwitterung O-haltiger S-Verb. (verwitterter Pyrit) erkannt wird. (Beton-Tekn. 9. 60—63. Sept. 1943.) R. K. MÜLLER. 6224

Elvin M. Hurlbut jr., *Kalkstein von Damon Mound, Brazoria Distrikt, Texas*. Beschreibung eines Vork. von Kalkstein, der sich zu Bauzwecken eignet (chem. Analyse). (Univ. Texas Publ. 1943. 265—69. 1/1., ausgeg. 1946.) ZEDLITZ. 6226

P. Alexander und J. F. T. Blott, *Faktoren, welche die strukturelle Stabilität von Sanddecken beeinflussen*. Die Stabilität aus Sand + Bindemittel bestehender Straßendecken wird gemessen durch das Ausmaß der Penetration p eines 90° Konusses mit aufgerauhter Oberfläche unter einer Belastung L innerhalb einer be-



stimmten Zeit. Diese „Konusstabilität“ =  $L/\pi p^2$  hängt von der Viscosität, der Kohäsion, der Art des Bindemittels, Korngröße des Füllmaterials u. a. ab, steigt aber mit dem Wassergeh. des Sandes. Tragvermögen u. Absetzgeschwindigkeit feucht hergestellter Sand-Bindemittel-Gemische sind höher als jene von trocken u. heiß hergestellten Asphaltstraßendecken. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 89—101. April 1945.)

STEINER. 6230

**Gail Charles Blomquist**, *Stabilisierung bodengebundener Oberflächen durch Beimischung von Calciumchlorid*. Mischungen mit niedrigem Plastizitätsindex können in gutem Zustand erhalten werden, wenn ihr Feuchtigkeitszustand durch Capillar-Wasser beim Optimum des betreffenden Materials liegt. Materialien, die bei niedriger Feuchtigkeit ohne chem. Beimischungen dem Entmischen u. Stauben ausgesetzt sind, wenn sie nicht mit einer Oberflächendecke versehen sind, werden durch chem. Beimischungen befestigt. Ein gut sortiertes Sand-Ton-Kiesgemisch mit niedrigem Plastizitätsindex ist für den Straßenbau einem absol. nichtplast. Material vorzuziehen. Wenn die Aggregate durch stabile Bodenmischungen u. CaCl<sub>2</sub> befestigt sind, wird die Zerstörung durch den Straßenverkehr zum größten Teil aufgehoben. Ein zu hoher Anteil an feinem Material scheint eine wirksame Verdichtung zu verhindern oder zu verzögern. (Michigan State Coll. Agric. appl. Sci., Engng. Exp. Stat., Bull. 18. Nr. 3. 1—53. Mai 1943.)

A. JACOB. 6230

**Ernö Baskai**, *Herstellung eines wärmeisolierenden Asbestüberzuges*. Es wird die Herst. eines wärmeisolierenden Asbestüberzuges für chem. Geräte aus mit W. befeuchtetem Asbestpapier beschrieben. Der trockene Überzug kann zwecks Verfestigung mit einer verd. Wasserglaslg. besprüht werden. (Magyar Chem. Polyóirat [Ung. Z. Chem.] 54. 73—74. Juli/Dez. 1948.)

STAHL. 6234

**George A. Parkinson** und **Virgil E. Barnes**, *Lagerstätte von Schleifrohmaterial der westlichen Golfküsten-Ebene von Texas*. Im Gebiete des Guadelupeflusses wurden große Lager von Flint gefunden, die z. T. auch mit andern Kieselsäuregesteinen durchsetzt sind. Ihr Abbau lohnt sich zur Herst. von Schleifmaterial aller Art. Das weitverstreute Lager wird bezüglich seiner geolog. Entstehung, der Korngrößen u. Form beschrieben. (Univ. Texas Publ. 1943. 47—54. 1/1., ausgeg. 1946.)

ZEDLITZ. 6238

**C. R. Amberg**, *Der Einfluß von Molybdän und anderen Oxyden auf die Oberflächenspannung von Silicatschmelzen und auf die Eigenschaften feuerfester Massen und Schleifmittel*. Veranlaßt durch die gelegentliche Beobachtung, daß bei Tiegeln aus Graphit oder SiC die zum Schutz gegen Oxydation aufgebrauchte Glasur nicht zu Tropfen zusammenläuft, wenn man dieser geringe Menge Molybdän(-oxyd) zusetzt, wurde allg. die Wrkg. von Schwermetalloxydzusätzen bei einem typ. Glas, einer Glasur u. einem Email auf die Oberflächenspannung der Schmelze untersucht. Es wurde dabei das Verf. zur Best. der Oberflächenspannung aus Gewicht u. Radius eines von einem Glasfaden beim Schmelzen abfallenden Tropfens benutzt u. der Einfl. folgender Oxyde berücksichtigt: MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub> u. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In seiner Fähigkeit, die Oberflächenspannung von Silicatschmelzen zu erniedrigen, übertrifft MoO<sub>3</sub> alle übrigen Oxyde; schon ein Zusatz von 0,005% verbessert die Glasur für die Graphittiegel merklich. Auch Mo enthaltende feuerfeste Massen aus SiC sowie Schleifmittel aus SiC oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden in ihren mechan. Eigg. deutlich verbessert. Unter Verwendung einer derartigen Fritte zeigen die so hergestellten Schleifkörner nach dem Verleimen auf der Schleifscheibe erhöhte Haftfestigkeit. Manche Oxyde, wie Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub> u. UO<sub>2</sub> erhöhen einerseits die Oberflächenspannung der Glasschmelze u. erniedrigen gleichzeitig diejenige für eine Glasur. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 87—93. 1/4. 1946. Alfred, New York State Coll. of Ceramics.)

HENTSCHEL. 6238

**J. A. Brabson**, **I. W. Harvey**, **G. E. Maxwell** und **O. A. Schaeffer**, *Photometrische Bestimmung von Kieselsäure in tonerdehaltigen Materialien mittels der Molybdänblaureaktion*. Vff. beschreiben eine auf der Molybdänblau-Rk. beruhende Meth. zur raschen Best. von SiO<sub>2</sub>-Gehh. von 0,01—1,0% in Na-Aluminat-Lsgg. (I) u. in gebranntem Ton (II) sowie von Si in metall. Al. (III). — Ausführung der Best.: Man verd. einen bis zu 1,0 mg SiO<sub>2</sub> u. < 0,4 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltenden Anteil der I mit W. auf 170 ml; oder schm. 0,1—0,4 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltenden II-Proben in einem Pt-Tiegel mit 4 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 0,7 g B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ 15 Min. bei 1000°, löst mit 50 ml W. auf dem Dampfbad u. verd. auf 170 ml; oder schließt 0,05—0,20 g III in einem Pt-Tiegel mit 50 ml W. u. ~ 0,6 g NaOH auf, gibt nach Lsg. einige Tropfen 3%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu, erwärmt 15 Min. auf dem Dampfbad u. verd. auf 170 ml. — Zu den auf 170 ml verd. Proben gibt man sofort 8 Tropfen Thymolblauindicator (0,4 g im Pt-Tiegel

in 10 ml frischer 5%ig. NaOH gelöst, auf 250 ml verd., mit verd. HCl bis orange neutralisiert u. auf 500 ml aufgefüllt) u. versetzt vorsichtig mit konz. HCl, bis das erst gefällte  $\text{Al}(\text{OH})_3$  fast wieder gelöst u. die Lsg. noch gelb ist u. dann weiter mit 1:9 verd. HCl (IV) bis zur Rosafärbung, gibt weitere 5,0 ml IV, 5,0 ml 1:2 verd. Essigsäure (V) u. 5,0 ml einer Lsg. von 25 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 250 ml W. zu, rührt 1 Min., überführt nach 5 Min. in einen 250 ml-Meßkolben, red. tropfenweise mit 20 ml 17%ig.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lsg., gibt nach 8 Min. 5,0 ml V zu, füllt mit W. auf u. photometriert die Farbintensität nach 30 Min. durch ein 650 m $\mu$ -Filter. — Al-Salze verzögern die Farbentw. etwas. Ihr Einfl. kann aber durch Eichkurven für je 0,1 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Geh. ausgeschaltet werden. Na-, B- u. Fe-Salze haben in prakt. vorkommenden Mengen keinen Einfl. auf die Farbreaktion. P-Gehh. > 0,2 mg erfordern Korrekturen. — Zum Vgl. werden Proben von stark gefärbten I aus dem BAYER-Prozeß, von II u. von III gravimetr. u. colorimetr. untersucht. Bei I beträgt die Genauigkeit der colorimetr. Meth. 4% des maximal bestimmbaren  $\text{SiO}_2$ -Geh. (0,5 mg). Bei III u. weniger bei II ist der colorimetr. Wert höher als der gravimetrische. Dies dürfte von Si-Verlusten beim Aufschluß zur gravimetr. Best. herrühren. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 705—07. Nov. 1944. Wilson Dam, Ala., Tennessee Valley Authority.) PRCHAL. 6248

**K. H. Ballard**, *Messung der Dicke von aufgebrannten Goldüberzügen*. Zur Messung der Dicke von Au-Überzügen auf keram. Material bedient man sich einer Löseapp., welche ein genau dosiertes Fließen einer Lsg. (7 ml/Min.) auf den Au-Überzug gestattet. Die Dicke errechnet sich aus der Zeit, bis an der Auftropfstelle der Überzug in Lsg. gegangen ist. Der Faktor wird durch Testproben ermittelt. Je nach der Dicke der Überzüge verwendet man 2 Lsgg., von denen die erste für solche von 0,00025 mm u. die zweite (Gehh. in Klammern) für starke Vergoldung verwendet wird. Die Lsgg. bestehen aus 2,2 (11,1) g Jod u. 5,5 (27,8) g  $\text{NH}_4\text{J}$  in 1 Liter Wasser. Es werden 8 (8,5) g Gardinol (du Pont. WA flakes) u. 31 (37) ml HCl (1,19) zugegeben u. filtriert. Der Tropftrichter ist am Auslauf unter 30° geschliffen u. wird fest auf die zu messende Platte aufgesetzt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 868—69. 15/11. 1942. Perth Amboy, N. J., E. I. du Pont de Nemours u. Co.) ENSSLIN. 6248

**Francisco J. Maffei**, *Chemische Analysen in Gemeinschaftsarbeit. Portlandzement*. An Beispielen aus der Analyse gleicher Zementproben durch verschied. Stellen (Best. von  $\text{SiO}_2$ , unlösl. Rückstand,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO, MgO,  $\text{SO}_3$ , Glühverlust, freier Kalk) wird gezeigt, daß die Abweichungen weitgehend unabhängig von den Methoden sind u. in der erwarteten Größenordnung von 4,3% liegen. (Inst. Pesquisas tecnol. São Paulo, Bol. 1939. 35—48. April.) R. K. MÜLLER. 6252

**R. George Mihram und Betty Brown**, *Bestimmung von Portlandzement in Bohrschlamm und Bodenzement-Mischungen*. Die zu untersuchende Probe wird mit einem Überschuß an Säure versetzt u. diese nach ihrer Rk. mit dem CaO-Geh. zurücktitriert. Falls Blindproben des Bodens oder Schlammes u. des Zements verfügbar sind, brauchen die Titrierfl. nicht eingestellt zu sein, weil nur das Verhältnis ihrer Verbrauche ermittelt zu werden braucht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 156—58. März 1945. Duncan, Okla., Halliburton Oil Well Cementing Co.) WESLY. 6252

**Rune Hedin**, *Reaktionsfähigkeit des „Alit“*. *Quantitative colorimetrische Silicatanalyse*. Alit ist der Hauptbestandteil des Zementklinkers u. besteht im wesentlichen aus farblosen, rechtwinkligen oder hexagonalen, zachsigen Kristallen mit schwacher Doppelbrechung u. hohem Lichtbrechungsvermögen. Bei der Unters. erweist er sich als Tricalciumsilicat. Durch Verunreinigungen, insbes. bis zu 4%  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  u. MgO, nimmt er schwach graugrüne Farbe an. Vf. zeigt, wie man im Vers. Alit herstellen kann, der in seiner Zus. genau dem im Zement entspricht, so daß Vergleichsunterss. angestellt werden können. Um die langwierigen Verf. der gravimetr. u. titrimetr. Analyse für Zemente zu vermeiden, gibt Vf. Methoden an, mit einem Photozellenphotometer die Zus. zu ermitteln. Er gibt kurze Hinweise auf die verwendeten Reagentien u. stellt fest, daß auf diese Weise die kompl. Analyse bei einer Einwaage von nur 200 mg in einem Arbeitstag durchgeführt werden kann. (Svenska Forskningsinst. Cement Betong Kungl. Tekn. Högskolan Stockholm, Medd. 1944. Nr. 3. 1—15.) KÜHNERT. 6252

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

**A. Quartaroli und G. Fontanelli**, *Über die chemische Struktur von Tricalciumphosphat und des Kalks in Phosphoriten und Knochen*. Nach Verss. der Vf. muß man für Tricalciumphosphat (I) 4 verschied. Strukturformen annehmen: 1)  $\text{CaCaCa}$



( $\text{PO}_4$ )<sub>2</sub>; 2)  $\text{CaCa}_2(\text{PO}_4)_2$ ; 3)  $\text{Ca}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ ; 4)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Für Dicalciumphosphat werden 2 Strukturformen angenommen: 1)  $\text{CaCa}(\text{HPO}_4)_2$ ; 2)  $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)_2$ . Bei der Unters. von Phosphoriten u. Knochenmehl ergab sich das Vorhandensein von 2 Formen I, bewiesen durch stufenweisen Abbau durch Mineralsäure. Hierbei geht Form 2) in Monocalciumphosphat über u. wird dabei in W. löslich. Die andere Form entspricht dem Typ 1) u. geht teilweise in freie  $\text{H}_3\text{PO}_4$  über u. kann erst nach Abscheiden der letzteren in wasserlös. Monophosphat übergehen. Keine Form von natürlichem oder künstlichem I kann direkt in Dicalciumphosphat übergeführt werden. Die Phosphorite enthalten in der Regel merkliche Mengen  $\text{CaCO}_3$ . Derselbe liegt jedoch nicht frei vor, läßt sich also durch schwache Säuren nicht herauslösen, sondern bildet ein festes physikal. Gemisch mit Phosphat u. wird nur von starken Säuren gleichzeitig mit jenem angegriffen. (Ann. Fac. Agrar. R. Univ. Pisa [N. S.] 5. 416—35. 1942. Pisa.) GRIMME. 6282

**W. H. Macintire, S. H. Winterberg, H. L. Marshall, George Palmer u. B. W. Hatcher**, *Industriell gefällte Tricalciumphosphate. Verschiedenheiten in den chemischen, strukturellen und Düngeigenschaften.* Es werden 7 industriell hergestellte Tricalciumphosphate, ein Monocalciumphosphat, 5 industrielle Dicalciumphosphate u. ein im Labor. hergestelltes Tricalciumphosphat auf Unterschiede im chem. Verh., in der Struktur sowie der Düngewirkg. untersucht. Erhebliche Unterschiede werden festgestellt u. tabellar. protokolliert. Zahlreiche Literaturangaben. Gefordert wird die Herst. eines Standard-Tricalciumphosphates zu Vergleichszwecken. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 547—52. Juni 1944. Knoxville, Tenn., Univ., Agric. exp. Station, Knoxville und Tennessee valley authority.) SPEICH. 6282

**Herbert G. Guy**, *Verwendung von Kohle und ihren Nebenprodukten in der Landwirtschaft.* Kurzbeschreibung der aus Kohle über Koks gewinnbaren u. als Dünge-, Desinfektions- u. Insektenmittel verwendeten Nebenprod. mit wirtschaftsstatist. Angaben. — 20 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 139—44. Febr. 1943. Pittsburgh, Pa., Koppers Co.) ECKHARD. 6292

**M. Ledent**, *Der Düngewert des Silagesaftes.* Um die bei der Silierung von Pulpe, Zuckerrübenköpfen u. grünen Futtermitteln stets auftretenden Nährstoffverluste nutzbar zu machen, schlägt Vf. vor, die Silage-Fl. mittels Steingutleitung in die Jauchegrube zu leiten, wo sie neutralisiert wird. So kann der Silagesaft, der gegenüber der Jauche einen größeren Geh. an N u. K u. 7—12mal größeren Geh. an  $\text{PO}_4$  hat, noch für Düngezwecke verwendet werden. (Publ. Inst. belge Améliorat Betterave 12. 181—93. Mai/Juni 1944.) WALCKER. 6294

**Edm. Darteville**, *Mitteilungen über Fledermausguanos aus den Höhlen von Bas-Congo als Phosphatdüngerquelle.* Die beschriebenen Fledermausguanos sind teilweise jüngeren Alters, zeigen aber auch schon Anzeichen fortschreitende Mineralisierung. In den Oberschichten zeigen sie noch den typ.  $\text{NH}_3$ -Geruch, sie sind noch sehr N-reich. Man beobachtet neben typ. Exkrementen auch Überreste von Insekten, Kleintieren u. vor allem Fledermausteilen. In tieferen Schichten nimmt der N-Geh. ab, die Masse wird gleichförmiger, überhaupt nimmt die Mineralisierung steigend zu. Nachstehend Analysendaten von 2 Guanos verschied. Alters in  $\%$ . W. 9,8 (10,6), Glühverlust 34,5 (24,9), Asche 55,7 (64,5), Gesamt-N 4,1 (2,4),  $\text{P}_2\text{O}_5$  11,8 (19,1), lösl.  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,4 (0,6), lösl.  $\text{K}_2\text{O}$  0,6 (0,5),  $\text{CaO}$  14,3 (7,0). Die gefundenen Fledermausguanos besitzen beachtlichen Düngewert. (Bull. agric. Congo belge 37. 150—55. März 1946.) GRIMME. 6294

**B. Aarnio**, *Einige Züge zur Kennzeichnung des Bodens im Bezirk Aunus.* In ihrer chem. Zus. unterscheiden sich diese Moränenböden kaum von denen der finn. Altreiches. Von merklicher Einw. ist der felsige Untergrund, so daß die dem Grünsteingebiet entnommenen Proben reichlicher  $\text{MgO}$ , die aus dem Kalkgebiet reichlicher  $\text{CaO}$  enthalten. Austauschfähige Basen u.  $\text{P}_2\text{O}_5$  sind im allg. spärlich vorhanden, der Humus ist N-reich (oft über 6% N). (Maatalouskoelaitoksen Maatutkimusosasto, agrogeol. Julkaisuja 1943. 1—12. 4/10. Helsinki.) GRIMME. 6300

**Yutaka Kamoshita**, *Die Bodentypen der Tsugaruebene der Präfektur Amori (Japan).* Die in der Ebene vorherrschenden Böden werden in 7 Typen eingeteilt, 5 Grundwassertypen u. 2 Vegetationsbodentypen. Chem.-analyt. ist bes.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Gelform im G-Horizont stark vertreten, wo die Grundwasserebene Fluktuationen ausgesetzt ist. Die in den Sumpfreisfeldern vertretenen Typen stehen in direkter Beziehung zur ungefähren Ertragsfähigkeit der betreffenden Felder. Ausführliche farbige Bodenkarte. — 43 Literaturangaben. (J. Imp. agric. Exp. Stat. [Tokyo] 3. 401—20. März 1940. [Orig.: japan., Auszug: engl.]) SCHULER. 6300

**W. L. Lowe-Brown**, *Einführung in die Mechanik der Böden*. Allg. Übersicht unter bes. Berücksichtigung der Unterss. von TERZAGHI. (Engineer 175. 104—06. 5/2., 124—26. 12/2., 144—46. 19/2. 1943.) HENTSCHEL. 6302

**Lambert Wiklander**, *Betrachtungen über alte und neue Anschauungen über den Bodenkomplex*. Vf. behandelt vor allem den Einfl. der Komponente „Ton“ auf den Bodenkomplex, den Ionenaustausch u. die Zusammenhänge zwischen Ionenhydratation u. Krümelbildung (47 Arbeiten). (Kungl. Lantbrukshögskolans Ann. 13. 87—103. 1946.) GRIMME. 6302

**Lambert Wiklander und Gunnar Hallgren**, *Über die Dispersion der Bodenkolloide*. Verss. über Dispersion u. Auswaschung von Bodenkoll. unter verschied. Bedingungen. Es werden folgende Schlußfolgerungen gezogen: Völlige Dispersion, d. h. maximale Gewichtsmenge ausgewaschener Substanz per Volumeinheit perkolierter Lsg., tritt nicht bei einer gewissen Konz. der Auswaschl. ein, sondern die Dispersion nimmt mit abnehmender Salzkonz. zu. In den mit verschied. Ionen gesätt. Boden trat Dispersion bei abnehmender Salzkonz. ein nach der Reihenfolge  $\text{Na} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Ba}$ . Zwischen 1- u. 2-wertigen Ionen besteht ein wesentlicher Unterschied in der Dispersionsintensität. Alkaligesätt. Böden dispergieren viel stärker, vor allem bei höherer Salzkonz. Die organ. Bodenfraktion dispergiert erst bei bedeutend höherer Salzkonz. als die anorganische. (Lantbrukshögskolans Ann. 12. 230—50. 1944/45.) GRIMME. 6302

**R. B. Alderfer, M. F. Gribbins und D. E. Haley**, *Der Einfluß der Sulfitablaugung auf die Aggregation von Bodenteilchen*. Vff. berichten über orientierende Verss. (Best. der Korngrößen u. Berechnung der Permeabilität sowie des Stabilisationsindex des Bodens), die Sulfitablaugung nach einer gewissen Vorbehandlung (sog. CLARION-Extrakt der Castanea Paper Co. — 50% Feststoffe, davon 35% Lignin, 5% fermentierbare u. 4% nichtfermentierbare Kohlenhydrate sowie 6% Asche) zur Verbesserung der Bodenstruktur u. gleichzeitig als Düngemittel zu benutzen, aus denen hervorgeht, daß der Sulfitlaugenzusatz bei richtiger Dosierung eine merkliche Aggregation der Bodenteilchen u. damit eine Verbesserung der Bodenstruktur bewirkt. Eine noch bessere Ausnutzung wird bei gleichzeitigem Düngersatz erreicht, da dann die schwer zersetzbaren Ligninverb. schneller zersetzt werden u. so zur beschleunigten Humusbldg. beitragen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 272—74. März 1944. Pennsylvania State Coll., U. S. Dep. of Agric.) NIEMITZ. 6302

**Gunnar Hallgren**, *Eine Methode zur Bestimmung der Wechselwirkung zwischen Niederschlag und Pflanzenertrag*. Krit. Sichtung des Schrittmus über die Zusammenhänge zwischen Ernteertrag u. den Witterungsfaktoren (Regen, Wärme). (Kungl. Lantbrukshögskolans Ann. 13. 104—13. 1946.) GRIMME. 6302

**U. Pratolongo und V. Caldarola**, *Die katalytische Oxydation des Kohlenoxyds durch katalytische Wirkung des Mangandioxyds und des Bodens*. Die Temp.-Koeff. der katalyt. Oxydation von CO an  $\text{MnO}_2$  werden zwischen 50 u. 80° bestimmt: 50—60° 1,53, 60—70° 1,57, 70—80° 1,59; daraus ergibt sich die Aktivierungswärme im Mittel zu 10100 cal. — Bei der Unters. der katalyt. Wrkg. des Bodens gegenüber der CO-Oxydation stört die Bldg. von  $\text{CO}_2$  aus der Atmung der Bakterienflora u. der Protozoenfauna, die langsame Oxydation der organ. Substanz im Boden u. die mögliche Oxydationswrkg. der Bakterien selbst. Mit einer Tonprobe wird auch zwischen 60 u. 120° nur geringfügige Oxydation festgestellt, die eine Best. der Aktivierungswärme nicht ermöglicht; je kg Boden u. Std. werden bei 60° etwa 30—40 mg  $\text{CO}_2$  gebildet, bei 20—30° vermutlich nur etwa 4—6 mg. (Rend. Ist. lombardo Sci. Lettere, Cl. Sci. mat. natur. 77. 521—26. 1943/44. Milano, Univ., Labor. di Chim. agrar.) R. K. MÜLLER. 6304

**H. Lees und J. H. Quastel**, *Biochemie der Nitrifizierung im Boden*. 1. Mitt. *Kinetik und die Wirkungen der Gifte auf Bodennitrifizierung, untersucht durch eine Boden-Perfusions-Technik*. Es werden die Resultate einer neuen, direkten Perfusionstechnik gegeben, die es ermöglicht, den tatsächlichen Nitrifizierungsprozeß im Boden zu untersuchen. Es wird die Gleichung der Sigmakurve gegeben der die Geschwindigkeit der  $\text{NO}_2^-$  Bldg. im Boden folgt. Der Oxydationsprozeß der Umsetzung von  $\text{NO}_2^-$  zu  $\text{NO}_3^-$  verläuft viel schneller als der von  $\text{NH}_4^+$  zu  $\text{NO}_3^-$ . Es werden Beispiele der hemmenden Wrkg. von Giften auf die Bodennitrifizierung gegeben, die durch ihre unterdrückenden Wrkgg. auf den Zellstoffwechsel bekannt sind. (Biochem. J. 40. 803—15. 1946. Harpenden, Herts, Rothamsted Exp. Station, Agric. Res. Council, Unit of Soil Metabolism.) BENISCHKE. 6304



**H. Lees und J. H. Quastel**, *Biochemie der Nitrifizierung im Boden*. 2 Mitt. *Die Lage der Boden-Nitrifizierung*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. zeigen, daß die Bodenoberfläche mit der *Nitrifizierung* zusammenhängt, indem sie die  $\text{NH}_4^+$  liefert, so daß die Nitrifizierung an die Stellen der basenaustauschbaren  $\text{NH}_4^+$  lokalisiert ist, u. die Geschwindigkeit ist dann teilweise eine Funktion der Basenaustauschkapazität des Bodens. Im Maße des Austausches von  $\text{NH}_4^+$  durch  $\text{Ca}^{++}$  wird die Nitrifizierung vermindert. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung damit, daß nitrifizierende Bakterien an der Bodenoberfläche in der Nähe adsorbierter  $\text{NH}_4^+$  wirken. (Biochem. J. 40. 815—23. 1946.) BENISCHKE. 6304

**H. Lees und J. H. Quastel**, *Biochemie der Nitrifizierung im Boden*. 3. Mitt. *Nitrifizierung verschiedener organischer Stickstoff-Verbindungen*. (2. vgl. vorst. Ref.) Mit nitrifizierenden Bakterien „gesätt.“ Böden, hergestellt durch Perfusion mit einem  $\text{NH}_4^+$ -Salz, die  $\text{NH}_4^+$  zu  $\text{NO}_2^-$  in linearer Geschwindigkeit umsetzen, wurden für die Perfusion verschied. N-Verbb. verwendet, um zu prüfen, ob diese in linearer Geschwindigkeit zu  $\text{NO}_3^-$  umgesetzt werden oder einer sigmoiden Kurve folgen, die typ. ist für bakterielle Proliferation, was andeutet, daß die Substanz erst durch andere Organismen in  $\text{NH}_4^+$  umgesetzt wurde, das dann erst in  $\text{NO}_2^-$  übergeführt werden konnte. Es werden Methylamin, Trimethylamin, Tetramethylammoniumchlorid, Harnstoff, Glycin, Guanidincarbonat, Hydroxylamin (I), Hydrazin u. Pyruvinoxim besprochen. Es wird auf die tox. Wrkg. von I hingewiesen, ebenso darauf, daß die Ggw. von Na-Pyruvat (0,005 mol.) diese tox. Wrkg. von I (0,005 mol.) gänzlich eliminiert. (Biochem. J. 40. 824—28. 1946.) BENISCHKE. 6304

**C. Bodea und P. L. Muresanu**, *Über die Zersetzung der Cellulose im Boden in ihrer Beziehung zur Art des Stickstoffs*. Die biochem. Zers. der Cellulose im Boden hängt von der Ggw. einer genügenden N-Menge ab, da diese für den Aufbau der Proteinsubstanzen der Mikroorganismen erforderlich ist. Als N-Quellen wurden  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Glykokoll u. Leucin benutzt. Cellulose wurde in Form von fein gemahlenem Filtrierpapier zugesetzt. Es ergab sich, daß Nitrat- u. Ammoniak-N für die meisten Mikroorganismen, welche die Cellulose zers., gleichwertig sind.  $\text{NaNO}_2$  ist weniger geeignet. Eine bes. gute N-Quelle sind Glykokoll u. Leucin. (An. Fac. Agronom. Cluj. 11. 169—78. 1944/45. Sep. Cluj., Fak. für Agronomie.) A. JACOB. 6304

**Rolando Cultrera**, *Photochemische Reaktionen der Oxydoreduktion der  $\text{NH}_4^+$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Ionen*. Unter Einfl. von UV-Bestrahlung erfolgt in  $\text{NH}_4^+$ - u. Nitratlsgg. eine Oxydation von  $\text{NH}_4^+$  zu  $\text{NO}_2^-$ -Ionen sowie eine Red. von  $\text{NO}_3^-$  zu  $\text{NO}_2^-$ -Ionen. Bei Lsgg. von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  beobachtet man gleichzeitig die Oxydation von  $\text{NH}_4^+$  wie Red. von  $\text{NO}_3^-$ . — 11 Literaturhinweise. (Gazz. chim. ital. 76. 187—94. Mai/Juni 1946. Palermo, Univ., Ist. di Chim. agrar.) GRIMME. 6304

**W. A. T. Summerville**, *Untersuchungen über die durch Entwicklungsvorgänge qualifizierte Ernährung von Musa cavendishii Lambert*. An Hand von Literaturzitat, Feldverss. sowie morpholog. u. physiol. Unterss. wurden Grundlinien der Ernährung u. Methoden für Düngungsverss. bei der CAVENDISHbanane aufgezeigt. — Im einzelnen beschleunigt  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Düngung die Entw., während Superphosphat keine quantitative Wrkg. zeigt. Alleinige Düngung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  wirkt nachteilig, kombinierte N- + K-Gaben dagegen günstig. Klimafaktoren u. Zeitpunkte der Düngung u. Pflanzung üben auf den Ertrag bedeutenden Einfl. aus. — 80 Literaturangaben. (Queensland J. agric. Sci. 1. 1—127. März 1944. Brisbane, Queensland, Dep. of Agric. and Stock, Div. of Plant Ind.) RANG. 6304

**Frank A. Lee und Charles B. Sayre**, *Faktoren, welche den Gehalt an Säuren und Gesamttrockensubstanz von Tomaten beeinflussen*. Bei den über 5 Jahre durchgeführten Kulturverss. stellte sich der Wassergeh. des Bodens als wichtiger Faktor auf die Bldg. von Säure u. Trockensubstanz heraus. Starker Wassergeh. führt zur Säureerhöhung, red. Wassergehalt bewirkt Ansteigen der Trockensubstanz. Systemat.  $\text{K}_2\text{O}$ -Versorgung führt ebenfalls zur Säureerhöhung, N-Düngung ergab keine merkl. Wirkung. (New York State agric. Exp. Stat., techn. Bull. 1946. Nr. 278. 3—28. Okt.) GRIMME. 6304

**Ireson W. Selman**, *Der Einfluß von Bodenbedingungen auf die Anfälligkeit bei systematischer Infektion der Tomate durch Viren der Tabakmosaikgruppe*. Durch Reihenverss. wurde bestätigt, daß hohe Bodenfeuchtigkeit die Tomaten leichter Virus anfällig macht, desgl. hoher N- u.  $\text{CaO}$ -Gehalt. Dagegen war Superphosphat ohne Einfl. auf die Virusanfälligkeit. (Exp. Res. Stat., Cheshunt, Herts, annu. Rep. 32. 35—38. 1946.) GRIMME. 6304

**Hakon Sørensen**, *Düngerversuche in Pflanzschulkulturen*. In 2 Versuchstationen wird der Einfl. der Düngung auf das Wachstum von Küchenwurzeln, Obstbäumen, Obststräuchern usw. untersucht u. festgestellt, daß die Düngewrgk. bzw. die Notwendigkeit der Düngung in erster Linie von der Bodenqualität abhängt. Salpeterdüngung ist erst dann zweckmäßig anzuwenden, wenn der K<sub>2</sub>O-Geh. des Bodens geregelt ist. Bei Laub- u. Nadelbäumen ist die Notwendigkeit einer Düngung von Fall zu Fall zu prüfen. (Tidsskr. Planteavl 48. 299—317. 1943.)

R. K. MÜLLER. 6304

**P. Damsgaard-Sørensen**, *Untersuchungen über den Phosphorsäuregehalt des Bodens*. 4. Mitt. *Organisch gebundener Phosphor*. (3. vgl. C. 1942. II. 1390.) In Reihenunterss. dän. Böden bearbeitet Vf. die Frage, welche Rolle organ. P-Verbb. für die Versorgung der Pflanze spielen. Als organ. gebundener P (P<sub>o</sub>) ist die PO<sub>4</sub>-Menge definiert, die sich als Differenz der mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> behandelten u. nicht behandelten Bodenprobe anorgan. P (P<sub>an</sub>) ergibt. In Vorunterss. hat Vf. die Analysenmeth. krit. geprüft, bes. hinsichtlich der richtigen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konz. zur Extraktion der PO<sub>4</sub> u. Wassermenge. — 445 Bodenproben zeigen beträchtliche Unterschiede an P<sub>an</sub>, von 6—144 PE. (IPE. = 1 mg PO<sub>4</sub> je 40 g lufttrockner Boden) schwankend im Mittel, 27 PE.; P<sub>o</sub> bildet kaum 50% der Totalmenge an P; P<sub>an</sub> ist zu einem kleinen Teil (< 10 PE.) sog. silikatgebundener P. Anscheinend besteht keinerlei Beziehung zwischen P<sub>an</sub> u. P<sub>o</sub> im Boden. — In frischen Pflanzen ist P größtenteils als P<sub>o</sub> vorhanden, während Stroh u. Mist nur noch 1/4—1/5 P<sub>o</sub> enthält. P<sub>o</sub> wird im Boden schnell zu P<sub>an</sub> umgewandelt, nur wenig als Humus-P gespeichert u. ist dann totes Kapital ohne Wert für die Pflanze. Bodenanalysen von alten Düngungsverss. zeigen keine Änderung des Boden-P<sub>o</sub>, doch wird P<sub>an</sub> stark verändert. 50 Jahre alte Versuchsböden, mit Stallung gedüngt, zeigen einen Anstieg an P<sub>o</sub> um 3% gegenüber Kunstdünger, andere Verss. ergaben keinen sichtbaren Unterschied. — Kalkzugaben zum Boden verschieben P<sub>an</sub>:P<sub>o</sub> im Sinne der Zunahme des P<sub>an</sub>, z. B. P<sub>an</sub>:P<sub>o</sub> wie 19,4:45 auf 18,8:45,6 bei mittleren u. 27,6:37,6 bei hohen Kalkgaben. Die alte Vorstellung, daß Ca-Zusatz Fe- u. Al-Phosphate in Ca-Phosphat umwandelt u. daraus gezogene Folgerungen, sind u. U. zu revidieren. Unterss. in dieser Richtung sind im Gang. Vielleicht sind so Teile des „toten P-Kapitals“ zu aktivieren. (Tidsskr. Planteavl 50. 653—75. 1946.)

RASSFELD. 6304

**J. W. T. Spinks** und **S. A. Barber**, *Untersuchung über die Düngeraufnahme mit* <sup>32</sup>P. Weizen, der mit z. T. radioakt. NH<sub>4</sub>-Phosphat enthaltendem Dünger behandelt wurde, wird in verschied. Wachstumsstadien abgeerntet u. auf Gesamt-P u. P des Düngers untersucht. In den Monaten Juni, Juli u. August betrug die P-Aufnahme aus dem Dünger 12,9, 21,3—23,7 bzw. 23,6% der insgesamt von der Pflanze aufgenommenen P-Menge. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2748—49. Dez. 1946. Saskatoon, Canada, Univ. of Saskatchewan.)

LEHWALD. 6304

**J. A. Bonnet**, **B. G. Capó** und **A. Riera**, *Phosphorsäuredüngung ohne Auswirkung auf den Ertrag bei Zuckerrohr in Puerto Rico*. In vielen Feldverss. stellten Vff. fest, daß Zuckerrohr (I) im Gegensatz zu anderen an der Küste von Puerto Rico gebauten Pflanzen auf P-Säuredüngung (II) im Ertrag nicht ansprach. Die Verss. werden fortgesetzt, wie lange 20 pounds/acre II im Ertrag einer II von 80 pounds/acre gleichkommt. Vff. nehmen an, daß I in den Küstengebieten ohne II mehrere Jahre hindurch ohne Ertragsminderung angebaut werden kann. (J. Agric. Univ. Puerto Rico 30. 186—95. Juli 1946.)

SCHUPHAN. 6304

**K. Sitarama Iyer** und **S. Viswanatha Iyer**, *Aktivierung von Hochofenschlacke zur Verwendung zum Ausgleich von Acidität und Alkalität im Boden*. Feingepulverte Hochofenschlacke wird mit der gleichen Menge 27%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu gleichmäßiger Paste verrührt, dann an der Sonne trocknen gelassen u. fein gepulvert. In Mengen von 2 t/acre bildet das Prod. ein ausgezeichnetes Bodenverbesserungsmittel. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 4. 88—90. 1941.)

GRIMME. 6304

**John C. Neess**, *Entwicklung und Stand der Teichdüngung in Zentraleuropa*. Sammelbericht über europäische Erfahrungen auf dem Gebiete der Teichdüngung. — 72 Literaturzitate. (Trans. Amer. Fisheries Soc. 1946. 335—58. Madison, Wis.)

GRIMME. 6304

**M. W. Smith**, *Vorläufiger Bericht über die Düngung des Crecy-Sees, New Brunswick*. Düngung des sehr reichen W. des Crecy-Sees mit Ammonphosphat u. KCl führt zu erhöhter Planktonbildg. u. starker Entw. der Bodenorganismen. Carbonatzugabe verstärkte noch die Wirkung. (Trans. Amer. Fisheries Soc. 75. 165—74. 1945. St. Andrews, New Brunswick.)

GRIMME. 6304



**Rudolf Ranning**, *Eisen und Kupfer, durch Düngung vermehrte Wirkstoffe der Kartoffelknolle*. In eisenhaltigen Böden nehmen Kartoffeln durchschnittlich 52,7 mg Fe/kg Trockensubstanz auf. Wird mit Eisenvitriol (100 kg/ha) zusätzlich gedüngt, dann wird eine durchschnittliche Steigerung des Fe-Geh. um 45% festgestellt (maximal 205%). Bei Düngung mit Kupfervitriol ist eine maximale Steigerung des Cu-Geh. von 30,4% zu finden. Eine Ertragssteigerung ergibt sich durch derartige Düngungen nicht. (Biol. generalis [Wien] 18. 126—34. 1944. Ackerbauschule Edelhofer bei Zwettl.) MOEWUS. 6304

**K. M. Ward**, *Die Behandlung „little leaf“-belaubter Obstbäume*. Winterspritzung der kranken Bäume mit 5%ig.  $ZnSO_4$ -Lsg. bewirkt binnen weniger Monate Rückgang der auf Zn-Mangel beruhenden „little-leaf“-Krankheit. Durch Unterpflügen von breitwürfig um den erkrankten Baum ausgesäten 5 lbs.  $ZnSO_4$  wird günstiger Einfl. im 2. u. 3. Jahr nach des Behandlung erreicht. Kombination von Winterspritzung u. Bodenbehandlung scheint die günstigste Dauerwrkg. zu haben. (Queensland J. agric. Sci. 1. 59—76. Dez. 1944. Brisbane, Queensland, Dep. of Agric. and Stock, Div. of Plant Ind.) RANG. 6304

**William D. Brickley**, *Der Einfluß von Spritzbehandlung als Heilmittel gegen Bormangelkrankheiten der Zuckerrübe und der Wucke und gegen Manganmangelkrankheit von Hafer*. Herzfäule bei Wucke u. Herz- u. Trockenfäule der Zuckerrüben sind typ. B-Mangelkrankheiten. Sie lassen sich beheben durch Spritzungen mit Boraxlsg. (20 lbs/acre). Dagegen ist die Graufleckigkeit des Hafers auf Mn-Mangel zurückzuführen. Zur Heilung spritzt man mit 1%ig.  $MnSO_4$ -Lsg. (J. Dep. Agric. [Dublin] 40. 144—48. März 1943. Dublin, Univ., Coll., Soil Sci. Dep.) GRIMME. 6304

**R. Favilli**, *Über die Wirkung des Urans und einiger seiner Verbindungen auf die Vegetation*. Kleinste Mengen U wirken stark stimulierend auf das Wachstum; hierbei wirken nicht alle U-Verbb. gleich, so daß Vf. zu der Ansicht neigt, daß der Grad der Radioaktivität hierbei eine gewisse Rolle spielt. (Ann. Fac. Agrar. Univ. Pisa [N. S.] 7. 44—84. 1946. Pisa.) GRIMME. 6304

**Oren L. Justice**, *Eine Untersuchung des Ruhezustandes bei Polygonumsamen*. Es wurde die Dauer der Samenruhe bei 21 Polygonumsp. u. die Möglichkeiten zu ihrer Abkürzung untersucht. Durch Indolylessigsäure, Indolylbuttersäure, Vitamin B<sub>1</sub> u. wss. Extrakt nicht ruhender Samen von Polygonum convolvulus konnten isolierte, ruhende Embryonen von P. scandens nicht zum Keimen gebracht werden. Der Ruhezustand wurde jedoch durch Abkühlen der Embryonen auf 2—4° auf Nähragar, durch 7-tägiges Einwirkenlassen von O<sub>2</sub>-Konz. bzw. durch Belüftung in fl. Nährlsg. bei 20—28° aufgehoben. — 27 Literaturangaben. (Cornell Univ. agric. Exp. Stat., Mem. 1941. Nr. 235. 3—43. Mai.) RANG. 6304

**A. G. Newhall**, *Versuche mit neuen elektrischen Apparaten zur Bodenpasteurisierung*. Es wurden verschied. auf der indirekten Heizmeth. beruhende elektr. Apparate beschrieben u. ihre Brauchbarkeit zur Bodenpasteurisierung in zahlreichen Vers. geprüft. — 55 Literaturangaben. (Cornell Univ. agric. Exp. Stat., Bull. 1940. Nr. 731. 3—38. April.) RANG. 6306

**Emile Carrière** und **Albert Raynaud**, *Wirkung antikryptogamer Cupri-, Cupro- und Aluminiumbrühen*. (Vgl. C. 1945. II. 1798.) Die Wrkg. der Cu-haltigen Spritzbrühen beruht darauf, daß die auf die Blattfläche gespritzten Cu-Lsgg. oder -Suspensionen von dem Pflanzensaft gelöst werden u. so ins Innere der Pflanzen gelangen, wo erst die Wrkg. ausgelöst wird. Die Wrkg. der Brühen ist eng verbunden mit dem Grade ihrer koll. Verteilung beim Spritzen, wodurch eine gute Haftfähigkeit u. dadurch eine gute Adsorption gewährleistet ist. Die Al-Brühen werden hergestellt durch Rk. zwischen Al-Sulfat u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bzw. Na-Aluminat u. zeichnen sich durch hohen Grad der koll. Feinheit aus. Sie bleiben sehr lange in Suspension u. sind dadurch den Cu-Brühen überlegen. Sie sind gegenüber pilzlichen Schädlingen sehr wirksam. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5.] 10. 427—28. Sept./Okt. 1943.) GRIMME. 6312

**Emile Carrière** und **Albert Raynaud**, *Elektrolytische Herstellung von Cuprobrühen*. (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1945. II. 1797.) Man kann sie mit Vorteil herstellen durch Elektrolyse 20%ig. NaCl-Lsg. mit Cu-Elektroden. Es entsteht ausschließlich Cuprohydroxyd infolge Rk. von CuCl der Anode auf das an der Kathode gebildete NaOH. Bei Verwendung von Elektroden aus Messing, Bronze oder Neusilber erhält man Cu-Brühen mit merklichem Geh. an Hydroxyden des Zn, Sn u. Ni. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5.] 10. 428. Sept./Okt. 1943.) GRIMME. 6312

**H. S. Cunningham und Otto A. Reinking**, *Fusarium-Schäden an Saatkartoffeln in Long Island und ihre Bekämpfung*. Zur Bekämpfung des Pilzbefalls empfehlen die Vf. Naßbeize des Saatgutes mit gelben HgO (1 lb/30 Gall.) oder Semesan Bel (1 lb/7,5 gall.). Vorverss. mit Dithan (0,5 %) zeigten ebenfalls gute Wirkung. (New York State agric. Exp. Stat., Bull. 1946. 3—32. Juni.) GRIMME 6312

**J. E. Riley jr.**, *Blasenrostbekämpfung*. Bericht über staatliche Maßnahmen zur Großbekämpfung. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1946. 34—35. Nov.) GRIMME 6312

**Enid Sheard**, *Stengelfäule von Tomaten durch Didymella Lycopersici*. Bei vergleichenden Bekämpfungsverss. mit 8-Oxychinolinsulfat, n-Propyl-Hg-Chlorid, Äthyl-Hg-Phosphat, einem Teerdestillat u. Shirlan AG zeigte Äthyl-Hg-Phosphat die beste Wirkung. Bei einer Konz. von 1:10000 waren keine Schädigungen der Früchte in Farbe u. Geschmack feststellbar. (Exp. Res. Stat., Cheshunt, Herts, annu. Rep. 32. 24—29. 1946.) GRIMME 6312

**W. H. Read**, *Untersuchungen über Didymella-Stengelfäule*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Verfolg der Arbeiten von SHEARD über die Bekämpfung von Didymella mit Äthyl-Hg-Phosphat hat Vf. umfassende Verss. mit zahlreichen organ. HgCl<sub>2</sub>-Eestern (n-Cetyl-, n-Amyl-, n-Butyl-, n-Propyl- u. Phenyl-) durchgeführt zwecks Bekämpfung der Tomatenstengelfäule. Die Wirksamkeit war durchweg beträchtlich. Jedoch war die Giftigkeit auf die Pflanzen nicht gering, so daß Konz. von 0,0025 % nicht überschritten werden durften, um Schädigungen zu vermeiden. Gute Erfolge wurden auch erzielt mit „Omilite-Latex“, welcher 40 % eines akt. Polyäthylenpolysulfids enthält. Er eignet sich vor allem zum Verschließen von Stengelwunden, so daß sie nicht mehr mit Didymello infiziert werden können. (Exp. Res. Stat., Cheshunt, Herts, annu. Rep. 32. 30—35. 1946.) GRIMME 6312

**P. H. Williams**, *Verticillium-Welkkrankheit*. Die Welkkrankheit von Dahlien u. Gurken wird hervorgerufen durch den Befall mit den Pilzen *Verticillium albo-atrum* u. *V. dahliae*. Sie wird weitgehend beeinflusst von der Temp. u. dem Wassergeh. des Bodens. Vf. berichtet über vergleichende Düngungsverss., wobei sich zeigte, daß bei geeigneten Maßnahmen wohl der Beginn u. die Stärke des Befalls beeinflusst werden können. Gewisse Aussichten bietet die Bodenbehandlung mit Lsgg. von 8-Oxychinolinsulfat. Die Verss. werden fortgesetzt. (Exp. Res. Stat., Cheshunt, Herts, annu. Rep. 32. 20—22. 1946.) GRIMME 6312

**Desflasseux**, *Über Beobachtungen im Colombier im Jahre 1939*. Zur Pflege der Weinreben u. Obstbäume im Ton-Kalk-Gebiet Colombiers werden Rezepte angegeben, die u. a. Essigsäure, Quassia-Extrakt u. Pb-Arsenat enthalten. Gegen Chlorose granulierten Gemische von Citronensäure u. Eisensulfat (1:5). Empfehlung einer Kali-Düngung u. bestimmter Reben. (Progr. agric. viticole 113. (57). 444 bis 448. 2/6. 1940.) GUDE 6312

**A. L. Bakke**, *Unkrautbekämpfung mittels Chemikalien*. Allg. Überblick über die Verwendung von Unkrautbekämpfungsmitteln, bes.: Ammoniumsulfamat, CS<sub>2</sub>, Tetrachloräthan, Arsenverb. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Sinox; 2,4-D; Stanosol (STANDARD OIL CO.); Sovasol No. 5 (Mobiloil); Kerosen mit 5—10 % 2,4-Dinitro-6-sec.-butylphenol im 3—6 %ig. Emulsion. Die Wrkg. der einzelnen Stoffe ist den Pflanzen gegenüber verschieden. Über die Wirksamkeit des 2,4-D auf verschied. Pflanzen ist eine Aufstellung dieser (nach ihrer Empfindlichkeit u. Widerstandsfähigkeit) beigefügt. (Proc. Iowa Acad. Sci. 53. 123—35. 1946. Ames, Iowa Agric. Exp. Stat.) GRIMME 6312

**Joe Hogan**, *Bekämpfung von Wasserpflanzen durch Düngemittel in Abwasserteichen in Lonoke Hatchery, Arkansas*. Durch geeignete Düngung mit Handelsdüngern läßt sich die Wasserflora weitgehend beeinflussen. Die Auswahl der Düngemittel hat so zu erfolgen, daß im W. keine Trübungen entstehen. (Trans. Amer. Fisheries Soc. 1946. 183—89. Lonoke, Ark.) GRIMME 6312

**George J. Eicher jr.**, *Örtliche Unkrautbekämpfung unter Schutz der Nutzfische*. Bericht über Unkrautbekämpfungsverss. im Fischw. mit chlorierten KW-stoffen, vor allem Trichlorbenzol, o-Dichlorbenzol u. Monochlorbenzol. Hierbei ergab das zweite die besten Resultate. Auch CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub> u. Trichloräthylen ergaben beachtliche Ergebnisse. Näheres im Original. (Trans. Amer. Fisheries Soc. 1946. 177—82. Seattle, Wash.) GRIMME 6312

**Henri Guiter**, *Nachteile bei der Verwendung von benetzbarem oder kolloidalem Schwefel*. Vf. fand, daß die sog. benetzbaren S im Gegensatz zu den Reklamen oftmals mit den Mischkomponenten unverträgliche Mischungen geben, wodurch die



gleichzeitige Ausführung von Spritzung u. Schwefelstäubung unmöglich wird. So gab ein Präp. mit  $KMnO_4$  einen bräunlichen Nd. von Mn-Oxyden, wodurch die Mischung unwirksam wurde, ein anderes mit  $CuSO_4$  einen schwarzen Nd. u. Bldg. von  $H_2S$ . Auch die Cu-Spritzen werden oftmals durch benetzbaren S angegriffen infolge krustiger Ablagerung von  $CuS$ . (Bull. Soc. chim. France, G<sub>1</sub>M<sub>1</sub>. [5.] 10. 433. Sept./Okt. 1943.) GRIMME. 6312

**R. L. Datta**, Untersuchungen über die Krankheit von *Mangifera indica* Linn. Eine Methode zur kontinuierlichen Zuführung kleiner Gasmengen. Vf. beschreibt eine einfache App. (Abb.) zur kontinuierlichen Zuführung kleiner Gasmengen, z. B.  $SO_2$ , im Gemisch mit Luft zwecks Begasung von Mangofrüchten. Die  $SO_2$ -Menge wird aus der Anzahl der Gasblasen über der Sperrflüssigkeit errechnet, das Verhältnis der Blasen volumina Luft:  $SO_2$  nach der Formel  $v_2/v_1 = h_2 p_2^\circ (1 - \gamma_1 t) / h_1 p_1^\circ (1 - \gamma_2 t)$  ermittelt. ( $v_2$  u.  $v_1$  = Blasen volumina,  $h_2$  u.  $h_1$  = Höhe der Sperrflüssigkeiten,  $p_2$  u.  $p_1$  deren Dichten,  $\gamma_2$  u.  $\gamma_1$  deren Ausdehnungskoeffizienten). Im Vgl. zur exakt bestimmten  $SO_2$ -Menge beträgt der Fehler 3%. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 7. 153—54. 1944. Lucknow, Univ., Imperial Council of Agric. Res.)

BEHNISCH. 6312

**C. M. Smith** und **L. D. Goodhue**, Erhöhung der Konzentration des Insektizids in Freon-12. Begleiterscheinungen beim Hantieren mit einer Aerosol-bildenden Lösung. Vff. stellen fest, daß bei einer Mischung von Pyrethrum u. Sesamol in Dichlordifluormethan (Freon 12) eine Erhöhung der Konz. der nichtflüchtigen Anteile beim Hantieren mit der Lsg. eintreten kann. Verss. mit einem bes. Differentialmanometer zeigten, daß der Effekt bei vorsichtigem Arbeiten nur in geringem Maße eintritt, wenn bei der Füllung der Behälter vorsichtig zu Werke gegangen wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 355—57. 21/6. 1944. Beltsville, Md., Bureau of Entomol. and Plant Quarantine, U. S. Dep. of Agric.) KNÖPKE. 6312

**V. G. Gokhale** und **B. V. Bhide**, Chemische Untersuchung von *Spilanthes acmella*. Durch Extraktion der Blüten von *Spilanthes acmella* mit Ae. wird das erstmalig von GEBER [1903] aus *Spilanthes oleracea* isolierte *Spilanthalol* (F. 184—185°) gewonnen, indem der Rückstand des mit A. u. Ae. nachbehandelten Ae.-Extraktes mit KOH in A. hydrolysiert u. die durch erneute Ae.-Extraktion des Hydrolyseprod. gewonnene wachsartige Verb. aus A. u. Essigester umkrist. wird. — Der Blütenextrakt von *S. acmella* ist als Mittel zur Vernichtung von Moskitolarven bekannt. (J. Indian. chem. Soc. 22. 250—53. Aug. 1945. Poona, Sir Parashurambhau Coll., Maharaja Pratapsinh Chem. Labor.) M. VELDER. 6312

**E. Roman**, Die Toxizität einiger löslicher oder emulsionsfähiger insektizider Stoffe gegenüber Moskitolarven. Die Vernichtung von Moskitolarven in Gruben erfordert lösl. oder emulsionsfähige Insekticide. Na-Fluorid tötet die Larven von *Culex pipiens* in 5 Std. in  $1\%_{00}$  ig. u. in 9 Std. in  $0,5\%_{00}$  ig. Lsg. u. ist in nicht larviciden Dosen von  $0,2\%_{00}$  antiseptisch. Rotenon in  $95\%$  ig. A. als Emulsion in einer Konz. von  $1/1000000$  vernichtet die Larven in 5 Tagen, ohne die Bakterienentwicklung zu schädigen. In  $5\%$  ig. Aceton-Lsg. werden die Larven in 5 Std. bei einer Konz. von  $1/400000$  vernichtet, ohne die Entw. von Mikroben zu stören. Alkalität vermindert die Rotenonwirkung. Ein vermifuges emulsionsfähiges Pyrethrin-Präp. in  $1,25\%_{00}$  ig. Zubereitung vernichtete die Larven von *Culex pipiens* in 5 Min., in einer Konz. von  $0,3\%_{00}$  in 6 Std. Es wirkt in diesen Konz. nicht antiseptisch. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 499. Aug. 1943.) LANGECKER. 6312

**E. R. Speyer** und **W. J. Parr**, Rote Spinnemilben (*Tetranychus telarius* L.). Vorverss. ergaben eine merkl. abtötende Wrkg. von Azobenzol-aerosolen auf die Milben der roten Spinne. Exakte Verss. werden angekündigt. (Exp. Res. Stat., Cheshunt, Herts, annu. Rep. 32. 46—48. 1946.) GRIMME. 6312

**Francis A. Gunther** und **Lois R. Tow**, Unterdrückung der durch Eisen katalysierten thermischen Zersetzung von DDT. Die bei 24std. Erhitzen von techn., daher Fe-haltigem, DDT auf  $110-120^\circ$  stattfindende völlige Zers. kann durch Zusätze von  $2\%$  Picolinsäure oder Salicylaminoguanidin vollkommen unterdrückt werden. (Science [New York] 104. 203—04. 30/8. 1946. Riverside, Calif., Univ., Citrus Exp. Stat.) LEHWALD. 6312

**Eugene W. Surber** und **Dorothy D. Friddle**, Relative Giftigkeit von Suspensionen und Ölzubereitungen von DDT auf Fische in Back Creek, West-Virginia. Bericht über Fischwasserreinigung durch DDT-Zubereitungen. Hierbei zeigten Suspensionen weniger Einfl. auf die Fische als Ölzubereitungen. Je größer die Fische, desto höher ihre Widerstandskraft gegen DDT. (Trans. Amer. Fisheries Soc. 1946. 315 bis 321. Kearneysville, W. Va.) GRIMME. 6312

**Stanley J. Cristol, H. L. Haller und A. W. Lindquist, Giftigkeit von DDT-Isomeren bei Menschen anfallenden Insekten.** Vergleichende Toxizitätsverss. mit p.p'-DDT (I) (F. 108,5—109°), o.p-DDT (II) (F. 74,0—74,5°) u. o.o'-DDT (III) (F. 92—93°) (korr.) bei Mückenlarven ergaben bei III bei einer Konz. von 0,03 ppm in 48 Std. eine absol. Abtötung, bei II betrug die DL 0,01 ppm, bei I 7,5 ppm. Bei Adulten von Hausfliegen betrug die letalen Konz. bei III in 24 Std. 1%, bei I in 24 Std. 50%, bei II in der gleichen Zeit 0%. Die entsprechenden Werte bei Malaria-mücken betragen in 24 Std. bei III 15%, I 89%, II 20%. (Science [New York] 104. 343—44. 11/10. 1946. Beltsville, Md. u. Orlando, Fla., Bur. of Entomol. and Plant Quarantine.) GRIMME. 6312

**Clarence H. Hoffmann und Eugene W. Surber, Wirkungen der Applikation von benetzbarem DDT aus dem Flugzeug auf Fische und als Fischnahrung dienende Organismen im Back Creek, West-Virginia.** Durch Besprühen eines Abschnittes des Back Creek vom Flugzeug aus mit 1 lb./acre benetzbarem DDT (50%) wurden die Larven der Köcherfliege u. die Nymphen der Maifliege schon nach 3 Std. stark red., während die an der Wasseroberfläche schwimmenden Coleoptera u. Hemiptera sowie der Fischbestand nicht wesentlich geschädigt wurden. (Trans. Amer. Fisheries Soc. 75. 48—58. 1945. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Agric. Res. Administration u. Kearneysville, W.-Va., U. S. Dep. of Interior, Fish and Wildlife Serv.) RANG. 6312

**W. A. Rawlins, Biologie und Bekämpfung des Weizensaatschnellkäfers, *Agriotes mancus* Say.** Die Bodenbegasung ist bei mit Kartoffeln (K.) bebauten Böden nicht angebracht. Es wurde jedoch durch Verss. festgestellt, daß der Befall mit *Agriotes mancus* Say erheblich vermindert werden kann, wenn aus der K.-Fruchtfolge Klee u. Timotheegemisch herausgenommen wird. (Cornell Univ. agric. Exp. Stat., Bull. 1940. Nr. 738. 3—30. Juni.) RANG. 6312

**Em. Tilemans, Bericht über die mit Calciumcyanid durchgeführten Versuche.** 15 g Ca(CN)<sub>2</sub>/m (entspricht 2,25 g HCN) wurden in einem Abstand von 40 bzw. 30 cm in den Boden eingearbeitet zur Drahtwurmbekämpfung auf Kartoffel- u. Rübenschlägen. Die angebauten Pflanzen blieben ungeschädigt. Vf. empfiehlt als durchschnittliche Konz. etwa 10 g Ca(CN)<sub>2</sub>/m in Abständen von 1 m. Bei Verbrauch von 15 g Ca(CN)<sub>2</sub>/m in Abständen von 1 m werden 150 kg Ca(CN)<sub>2</sub>/ha benötigt, d. s. 22,5 kg HCN pro ha bei einem Ca(CN)<sub>2</sub> mit 15% HCN-Gehalt. (Bull. Inst. agronom. Stat. Rech. Gembloux 11. 157—59. 1942. Stat. d'Entomol. de l'État, Sect. de Phytopharmacie.) DÖHRING. 6312

**I. W. Parnell, Untersuchungen über Bionomie und Bekämpfung der Netzbeutel-nematoden bei Pferden und Schafen.** 8. Mitt. Vergleiche über die letale Wirkung einiger Schwefel enthaltenden Chemikalien auf die freilebenden Stadien von *Sclerostoma*. Na-Xanthogenat wirkt schon in schwacher Lsg. tödlich an *Sclerostoma* ein. CS<sub>2</sub> hat nicht genügend Eindringvermögen. Die weiteren noch verwendeten Chemikalien (Zn-, Fe-, Cu-, Mn-Sulfat, Na-Sulfid, Na-Sulfit, Na-Sulfat, Mg-Sulfat, Zn-Sulfid, Fe-Sulfid, S) zeigen so schwache Wrkg., daß sich ihre prakt. Anwendung erübrigt. Dennoch könnten sie z. T. eine abtötende Wrkg. entfalten, wenn sie mit Hilfe anderer Substanzen in engen Kontakt mit den Larven gebracht werden würden. (Canad. J. Res., Sect. D. 18. 371—94. Nov. 1940. Quebec, McGill Univ., Macdonald Coll., Inst. of Parasitology.) LÜPNITZ. 6312

**Harold H. Shepard, Gelagerte Körner und Samen befallende Insekten.** Besprechung der wichtigsten Insekten u. ihrer Bekämpfung durch Kälte- u. Hitzebehandlung, Begasungsmittel u. Kontaktinsekticide. — 37 Literaturangaben. (Univ. Minnesota, agric. Exp. Stat., Bull. 1939. 3—30. Febr.) RANG. 6312

**Harold H. Shepard, Gelagerte Nahrungsmittel befallende Insekten.** (Vgl. vorst. Ref.) Besprechung der wichtigsten Insekten u. ihre Bekämpfung durch Hitze- u. Kältebehandlung, Kontaktinsekticide u. Begasungsmittel. — 53 Literaturangaben. (Univ. Minnesota, agric. Exp. Stat., Bull. 1939. 3—42. Juni.) RANG. 6312

**Lilian E. Hawker, Mitteilungen über die Narzissenwurzelfäule.** 1. Mitt. Vergleich der verschiedenen Formalinmethoden in Verbindung mit der Heißwasserbehandlung gegen Bodenälchen. (Vgl. C. 1943. II. 2094.) Bei den Verss. bewährte sich am besten das Eintauchen in 0,5%ig. Formalin mit nachfolgender Behandlung mit heißem Wasser. (Ann. appl. Biol. 30. 323—24. Dez. 1943. London.) GRIMME. 6312

**Lilian E. Hawker, Mitteilungen über die Narzissenwurzelfäule.** 2. Mitt. Zwiebelinjektion durch absterbende Wurzeln im Sommer. (1. vgl. vorst. Ref.) Exakte Verss.



zeigten, daß der Befall von Narzissenzwiebeln mit *Fusarium bulbigenum* durch das Vorhandensein von faulenden Wurzeln u. Zwiebeln bedingt ist. Kaltlagerung der Zwiebeln u. Auspflanzen im Spätherbst bei kalter Witterung verhindert die Infektion. (Ann. appl. Biol. 30. 325—26. Dez. 1943.) GRIMME. 6312

**R. W. Dean und P. J. Chapman**, *Biologie und Kontrolle der Apfelrotlaus*. Ein durch zwei Arten von Insekten (*Heterocordylus malinus* u. *Lygidea mendax*) verursachtes Fleckigwerden von Äpfeln (Äpfelrotlausbefall) wird durch Töten der Eier in einer Winterspritzung mit einer 5—6%ig. Rohölemulsion, dem Blutalbumin (2 oz auf 100 gallons W.) zugesetzt ist, bekämpft. Dabei erwiesen sich die paraffin. Rohöle wirksamer als die auf Naphthalin- u. Asphaltgrundlage, dagegen waren Teeröle u. Dinitrospritzmittel gegen Eier unwirksam. Bei einer späten Winterspritzung im zeitigen Frühjahr wird die Konz. der Rohölemulsion auf 3—4% erniedrigt. Im Knospenstadium wird mit Kontaktinsektiziden gearbeitet. Es bewährte sich eine wss. Nicotinsulfatlg. (1 pint in 100 gallons W.) oder 5 Tage nach dem Knospenstadium ein 2%ig. Nicotinkalk, der 0,15—0,2% Pyrethrum enthält. Aliphat. Thiocyanide u. Dinitromittel sind als Sommerspritzmittel unbrauchbar. DDT-Mittel müssen noch weiter untersucht werden, ehe sie empfohlen werden können. (New York State agric. Exp. Stat., Bull. 1946. 3—42. März. New York, Cornell Univ., New York State Agric. Station.) GRÜTZ. 6312

**F. M. Roberts**, *Faktoren, welche die Infektion von Tomaten durch *Verticillium albo-atrum* beeinflussen*. N-Düngung begünstigt den Befall der Tomaten durch den Schädling, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Düngung war ohne Einfl., K<sub>2</sub>O-Mangel wirkt stark fördernd. Als Gegenmittel wird die Bodensterilisierung durch Wasserdampf empfohlen, jedoch muß der Boden nach der Behandlung eine gewisse Zeit ruhen. (Ann. appl. Biol. 30. 327—31. Dez. 1943. Harpenden, Herts.) GRIMME. 6312

**S. T. P. Brightwell**, *Begasung durch Dämpfe mit besonderem Bezug auf *Derris* und *Pyrethrum*. Ein Überblick über die neue Literatur*. Aus 30 zitierten Originalien zusammengestelltes Sammelreferat. Die Wrkg. von Rauchen ist nach neueren Erkenntnissen eine Funktion ihrer Darst., der Art der Beimengungen des Begasungsmittels u. der Umweltbedingungen, bes. der während der Begasung vorherrschenden Luftfeuchtigkeit. Die Darstellungsart bestimmt nicht allein den unerwünschten Zersetzungsgrad des Wirkstoffes, sondern zugleich auch die mittlere Teilchengröße des Rauches, deren Optimum durchaus nicht in mol. oder koll. Dimensionen zu liegen braucht. Mit best. wird durch die Darstellungsart Art u. Menge der Bldg. stabilisierend wirkender Stoffe aus den Beimengungen des Begasungsmittels, sowie Art u. Menge der aus letzteren entstehenden Zers.-Prodd., die eine deutlich insekticide, zumindest immer eine insektifuge Wrkg. zu entfalten vermögen. Die Prüfung von Rauchen aus *Derris*- u. *Pyrethrum* (I)-Bereitungen ergab die überraschende Feststellung, daß erstere einen sehr geringen Geh. an *Rotenon* aufwies u. daß die Wrkg. der letzteren allein auf die Existenz pyrogener Phenole, Aldehyde u. Säuren zurückzuführen war. Das wirksame Prinzip von I wurde durch die Begasung restlos zerstört. Letzteres zu verhindern, wurde von SULLIVAN, GOODHUE u. FALES eine Vorr. entwickelt, in der ein Wirkstofflösungsspray durch kurzen Kontakt mit einer Heizplatte äußerst rasch u. schonend zur Verdampfung u. optimalen Wrkg. gebracht wird. (Bull. Imp. Inst. 40. 6—11. Jan./März. 1942. Imperial Inst., Plant and Animal Prod. Dep.) C. O. LAUBSCHAT. 6312

**Robert C. Ball**, *Wiedergewinnung gekennzeichnete Fische nach einer zweiten Vergiftung des Bestandes im Ford Lake, Michigan*. Von zur Kontrolle gekennzeichneten 246 *Lepomis macrochirus* bzw. 210 *Salvelinus fontinalis*, die im Ford Lake einige Tage vor Vergiftung mit wss. *Derris*wurzellsg. (0,6 p. p. m.; 5% *Rotenon*) ausgesetzt waren, wurden nur 58,9 bzw. 44,7% wiedergewonnen. — Die verbreitete Annahme, daß nach Vergiftung von Gewässern der gesamte Fischbestand zurückerhalten wird, kann demnach nicht aufrecht erhalten werden. (Trans. Amer. Fisheries Soc. 75. 36—42. 1945. East Lansing, Mich., Mich. State Coll., Dep. of Zool.) RANG. 6312

**Robert C. Ball**, *Übersicht über Versuche in den Michiganseen zur Vernichtung von Fischbeständen durch *Rotenon* 1934—1942*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Ergebnisse der Vergiftung von 32 Seen in Michigan von 1934—1942 mit wss. *Derris*wurzellsg. (0,5 p. p. m., 5% *Rotenon*) werden in Tabellen wiedergegeben (Anzahl u. Gewicht der Fische in Beziehung zur Größe, Tiefe u. Alkalinität der Seen). — Zwischen Alkalinität des W. u. Fischproduktion besteht offensichtlich eine positive Korrelation. (Trans. Amer. Fisheries Soc. 75. 139—46. 1945.) RANG. 6312

**W. B. Hart, Roy F. Weston und J. G. Demann**, *Apparat zur Sättigung mit Sauerstoff in Testlösungen, in denen Fische als Testtiere zur Festsetzung der Giftigkeit benutzt werden*. Ein prakt. Durchlüftungsapp. u. seine Wirkungsweise wird an Hand instruktiver Figg. beschrieben. (Trans. Amer. Fisheries Soc. 75. 228—86. 1945. Philadelphia, Pa.) GRIMME. 6320

**Philip McG. Shuey**, *Bestimmung von Pottasche in Düngemitteln und Boden-erzeugnissen. In Abwesenheit von Ammoniumsalzen und organischem Material*. Die zur Best. von  $K_2O$  beschriebene Meth. entfernt nach dem Auskochen des zu untersuchenden Materials mit  $W. Ca, Fe u. Al$  als Phosphate u. fällt nicht wie bisher  $Ca$  als Oxalat. Daher ist nur ein einmaliges Eindampfen u. keine Veraschung notwendig. Die Best. des  $K$  erfolgt dann wie üblich als  $K_2PtCl_6$ . (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 633—34. Okt. 1943. Savannah, Ga., Shuey u. Comp.) FRETZDORFF. 6322

**Abhiswar Sen**, *Bestimmung des Abdampfrückstandes in Wässern und wäßrigen Extrakten*. Das 1,5fache der Summe der sauren Radikale ( $NO_3, CO_3, HCO_3, SO_4, Cl$ ) stimmte bei Bodenauszügen um im Mittel —4,2 bis +5,1%, bei Wasserproben um —1,6 bis +0,5% mit dem ermittelten Abdampfrückstand überein. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 5. 185—86. 1942. New Delhi, Agric. Res. Inst.) MANZ. 6324

**Benjamin Wolf**, *Schnellbestimmung löslicher Nährstoffe im Boden und in Pflanzenextrakten*. Der Geh. an Nitrat-N, P, K, Ca u. Mg in Extrakten aus Boden oder Pflanzen wird nach Methoden von CAROLUS, EMMERT u. MORGAN mit einigen Variationen in einem photoelektr. Colorimeter bestimmt. Als Extrahierfl. dient in jedem Fall die Universalfl. nach MORGAN. Die Bestimmungen erfolgen getrennt direkt in den Extrakten, die bei Pflanzen mit Kohle geklärt werden. In jedem Fall muß ein Blindvers. mitlaufen. Die Verff. sind auf große Reihenunterss. abgestellt. — 15 Literaturangaben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 248—51. 15/4. 1943. Bridgeton, N. J., G. L. F.-Seabrook Farms Raw Prod. Res. Div.) FRESSENIUS. 6324

**Benjamin Wolf**, *Bestimmung von Nitrat, Nitrit und Ammoniumstickstoff. Schnelle photometrische Bestimmung im Boden und Pflanzenextrakten*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Best. von N aus  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  oder  $NH_4^+$  wird aus einem einzigen Extrakt aus Boden oder Pflanzen (vgl. vorst. Ref.) in verschied. Ansätzen vorgenommen.  $NO_3^- + NO_2^-$  werden photometr. bei 425  $\mu$  mit Brucin- $H_2SO_4$ ,  $NO_2^-$  mit Dimethylanilin-HCl mit demselben Filter bestimmt.  $NO_3^-$  ergibt sich als Differenz.  $NH_4^+$  wird in Ggw. von Gummi arabicum mit GRAVES Reagens in alkal. Lsg. best. u. bei der gleichen Wellenlänge gemessen. GRAVES Reagens: 80 g NaCl werden in 130 ml W. gelöst u. mit 100 ml einer kalt gesätt. Lsg. von  $HgCl_2$  (7%ig.) unter Umschütteln versetzt. Dazu gibt man unter Schütteln in kleinen Anteilen 70 ml einer 1%ig. (gesätt.) Lsg. von  $Li_2CO_3$ , schüttelt mit Talk u. filtriert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 446—47. Juli 1944.) PH. FRESSENIUS. 6324

**Mildred S. Sherman**, *Colorimetrische Bestimmung von Phosphor im Boden. Vorsichtsmaßnahme zur Verhinderung der Störung durch Arsen*. Vf. extrahiert 2—5 g einer Bodenprobe 40 Min. mit 30 ml 60%ig.  $HClO_4$  u. mißt den P nach FISKE u. SUBAROW (J. biol. Chemistry 66. [1925.] 375.). As-Störung wird durch Zugabe von 0,4 g  $NaHSO_3$  vermieden. Unter 0,02 mg As werden in weniger als 30 Min. 0,1 mg As in 4—5 Std. zum nicht störenden Arsenit reduziert. Die Analysen von 13 verschied. Bodenproben werden angegeben u. mit denen nach der amerikan. gravimetr. Standard-Meth. in guter Übereinstimmung gefunden, wenn man den nach dem letzten Verf. im Extraktionsrückstand verbleibenden P mitberücksichtigt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 182—85. 15/2. 1942. Beltsville, Md., Res. Center, Bureau of Plant Ind., U.S. Dep. of Agric.) K. GENEST. 6324

**Robert H. Heidel**, *Direkte photoelektrische, spektrochemische Bestimmung austauschbarer Basen im Boden*. Beschreibung einer prakt. App. zur flammenphotometr. Best. von  $Ca, Mg, Na, K$  u. Mn. Einzelheiten im Original. (Proc. Iowa Acad. Sci. 53. 211—23. 1946. Ames, Iowa.) GRIMME. 6324

**R. F. Reitemeier**, *Semimikroanalyse an salzigen Lösungen von Böden*. Vf. beschreibt ausführlich schnell durchführbare Semimikrobestimmungen auf Salze in Bodenfeuchtigkeit u. Bödenextrakten. Organ. Bestandteile werden nach der  $CrO_3$ -Meth. best.,  $Ca$  durch Titration von  $Ca$ -Oxalat mit Ammoniumhexanitrocerat gegen Nitroferroin.  $Mg$  wird in der  $Ca$ -freien Lsg. als  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  ausgefällt u. im Nd.  $PO_4^{3-}$  nach der  $SnCl_2$ -Molybdat-Meth. colorimetr. bestimmt.  $Na$  wird als



Na-Uranylzinkacetat ausgefällt, abgetrennt, gelöst u. die gelbe Farbe colorimetr. bestimmt. K wird als  $K_3[Co(NO_2)_6]$  ausgefällt u. mit  $K_4[Fe(CN)_6]$ -Cholinhydrochlorid colorimetr. gemessen.  $CO_3^{2-}$  u.  $HCO_3^-$  werden acidimetr.,  $SO_4^{2-}$  volumetr. mit Benzidin,  $NO_3^-$  nach Red. colorimetr. mit NESSLERS-Reagens,  $Cl^-$  volumetr. nach MOHR bestimmt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 393—402. 15/6. 1943. Riverside, Calif., U. S. Dep. of Agric., U. S. Reg. Salinity Labor.) MOSLE. 6324

E. Gand, *Über die Schnellbestimmung der Carbonate durch Messung des Volumens des entwickelten Kohlendioxids*. Die Genauigkeit des bekannten Verf. zur Best. von Carbonaten im Boden durch Zers. mit HCl u. Messung des entwickelten  $CO_2$  wird durch Einführung eines Korrekturfaktors erhöht (Zahlentafel). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 683—85. Nov./Dez. 1946. Marseille, Fac. des Sciences, Labor. de Chim. gén.) WESLY. 6324

M. L. Nichols und Lewis H. Rogers, *Bestimmung von kleinen Mengen Molybdän in Pflanzen und Böden*. Vff. kommen zu dem Schluß, daß die colorimetrische Best. von Mo als Thiocyanat für die Unters. von Böden (ca. 1 g) u. lufttrockenem Pflanzenmaterial (ca. 10 g) von Vorteil ist. Für kleinere Proben (ca. 0,1 g Boden oder 1 g Pflanzenmaterial) erweist sich die spektrograph. Meth. (3170 Å) als überlegen. Die polarograph. Meth. zur Mo-Best. hat keine bes. Vorzüge. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 137—40. 17/2. 1944. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) K. H. WOLF. 6324

Alfredo Sanchez Marroquin und Ricardo Tamayo M., *Aspergillus niger als Index für Kalium- und Phosphorgehalt des Bodens*. Nach der von MEHLICH modifizierten NIKLAS-Meth. mit *Asp. niger* wurden 55 Böden auf  $K_2O$  u.  $P_2O_5$ -Mangel geprüft. Die Ergebnisse wurden mit denen mit *Azobacter* (SACKETT—STEWART u. HALVERSON—HOGE) u. denen nach der chem. Schnellbest. nach MORGAN erhaltenen verglichen. Nach den mikrobiol. Unters. zeigten 3 von 55 Böden  $K_2O$ -Mangel, nach mikrochem. Unters. 9. 40 zeigten  $P_2O_5$ -Mangel nach der *Azobacter*-Meth. u. 22—23 nach der MORGAN- u. NIKLAS-Methode. Bei Böden ohne Mangel zeigte sich Übereinstimmung zwischen chem. u. mikrobiol. Methoden, aber nicht bei genügendem  $P_2O_5$ -Geh. zwischen NIKLAS- u. MORGAN-Methode. Am zuverlässigsten erscheint bei  $K_2O$ - u.  $P_2O_5$ -Mangel der NIKLAS-Test. (An. Escuela nac. Ci. biol. 4. 199—210. 15/6. 1946. Mexico, Escuela Nac. de Cienc. Biol., Lab. de Mikrobiol. Exp.) KUNZMANN. 6324

C. L. Comar und E. J. Miller, *Bestimmung der Durchlässigkeit von landwirtschaftlichen Spritzbelägen gegenüber Wasserdampf*. Vff. beschreiben eine App. zur empir. Messung der Durchlässigkeit von Spritzbelägen. In einem Behälter kann W. durch eine mit dem zu prüfenden Belag beschickten, durchlässigen Membran in eine trockenere Atmosphäre diffundieren. Aus dem Gewichtunterschied in einer bestimmten Zeiteinheit kann dann die Durchlässigkeit des Films bestimmt werden. Bei Ölemulsionen stieg die Undurchlässigkeit linear mit der Dicke des Films an. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 737—40. 15/12. 1943. East Lansing, Mich., Mich. Agric. Exp. Stat.; Gainesville, Fla., Univ.) KNÖPKE. 6328

Louis Shnidman, *Schnelle Bestimmung von Wasser in Schwefelpaste*. Aus techn. Gasen wird  $H_2S$  mit Hilfe von Thioarsenatlsgg.  $[(NH_4)_4As_2S_5O_2$  bzw.  $(NH_4)_4As_2S_6O]$  absorbiert u. durch  $O_2$  aus der Luft als S abgeschieden. Die dabei entstehende S-Paste wird als Schädlingsbekämpfungsmittel verwendet. Zur schnellen Best. des Wassergehaltes dient die Best. der Dichte. 800 g S-Paste werden mit 4—5 g Bindarene-Pulver als dispergierendes Agens versetzt u. alle eingeschlossenen Luftblasen durch 5 Min. langes Rühren unter Wasserstrahlvakuum entfernt. In eine für die D.-Best. geeignete, enghalsige Flasche werden genau 703 g S-Paste eingewogen. Nach dem Nachspülen mit Hilfe von 1 ml Methanol wird der Wassergehalt direkt an dem vorher darauf geeichten Hals der Flasche abgelesen. Dabei muß der Wassergehalt mindestens 54 % betragen. Ist das nicht der Fall, so wird W. bis zur Marke von 54 % zugegeben; 4 g zugegebenes W. entsprechen 1 % W. im S u. werden von 54 % abgezogen. Für das Eichen der Flasche werden S-Pasten verwendet, deren Wassergehalt durch die Dest.-Meth. best. ist. In Übereinstimmung mit Wasserwerten aus der Dest.-Meth. beträgt der Fehler < 0,5 %. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 430—33. 15/7. 1943. Rochester, N. Y., Rochester Gas and Electr. Corp.) PLUSKAL. 6328

S. E. Lewis, *Methylbromid als Begasungsmittel: Seine Bestimmung im Luftstrom*. Es werden verschied. Methoden beschrieben, um kleine bis kleinste Mengen des als insecticides Begasungsmittel hochwirksamen *Methylbromides* (I) im Luftstrom quantitativ zu bestimmen. Sie beruhen darauf, daß entweder ein Luftstrom

bekannter Geschwindigkeit oder die in einen evakuierten Kolben bekannten Vol. eingesaugte Luft mit einem I zersetzenden Reagens umgesetzt wird. Als solches kommt entweder eine Lsg. von Monoäthanolamin in Dioxan oder eine Lsg. von Na-Methylat in Methanol in Betracht, von denen die erstere rascher, die zweite offenbar nachhaltiger wirkt. Das ionogen entbundene Br kann auf verschied. Weise bestimmt werden: Vf. gibt Beschreibungen für die Best. nach VOLHARD, für eine direkte Titration mit Eosin als Indicator u. für eine oxydative Meth. nach KOLTHOFF—YUTZI, bei welcher das Br zu Bromat oxydiert u. dann jodometr. titriert wird. Die Voraussetzungen für die Auswahl des jeweiligen Analysenweges werden angegeben, außerdem wird eine auf dem Prinzip der BEILSTEIN-Flammenfärbung beruhende Analysenlampe beschrieben, deren Färbung minimale Mengen I zu erkennen u. abzuschätzen gestattet. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 57—61. März 1945. Slough, Pest Infestation Labor.) DANNENBAUM. 6328

### VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**A. H. B. Cross und T. R. Walker**, *Der elektrische Lichtbogenofen*. Erfahrungen über Anwendung u. Eignung von gebranntem Dolomit (I) mit u. ohne Zusatz von Teer als Futter für Lichtbogen-Schmelzöfen zeigen, daß geteerter I sich, bes. auf schrägen Flächen, leichter als ungeteerter I anbringen läßt. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 33. 93—110. 1946.) WESLY. 6370

**A. L. Bradley, J. H. Chesters, J. M. Ferguson und R. J. Sarjant**, *Der basische Siemens-Martin-Ofen*. Beschreibung der in Großbritannien angewandten Arbeitsweise zur Auskleidung von Siemens-Martin-Öfen mit Dolomit (I) u. der Instandhaltung. Langjährige Erfahrungen zeigen die Überlegenheit u. längere Lebensdauer von eingedammtem u. geteertem I über Futter, das nur aus gebranntem Magnesit oder gebranntem I besteht. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 33. 117—54. 1946.) WESLY. 6370

—, *Kalk-Soda-Sinterprozeß*. Durch den Zusatz von Soda u. Kalk zum Sinterverf. werden tiefere Sintertemp. erreicht: Bei Tonen mit hohem  $Al_2O_3$ -Geh., z. B. Diaspor- u. Bauxitarten, 1000°; für Kaolinittone lagen die Temp. etwas höher; für Illit- u. Montmorillonittonen bei 1200—1300° (F. der Massen über 1300°). Die Sinterung wurde mit 2 Molen CaO je Mol  $SiO_2$  u. reichlich 1 Mol  $Na_2O$  (aus  $Na_2CO_3$ ) auf 1 Mol  $Al_2O_3$  durchgeführt. Es konnte jedoch kein Zerfall in Pulver nach dem Sintern beobachtet werden (Transformation des Dicalciumsilicats). Optimale  $Al_2O_3$ -Ausbeuten bei der Extraktion der Ton-Kalk-Sodasintermassen mit Sodalsg. bei 65°: Gibbsit-Kaolinit-, Halloysit-, Montmorillonit-Tone u. Anorthosit über 90%, Illittonen 10—20% niedriger. Einfl. von Temp. u. Sinterungsdauer, von Änderungen der  $Na_2O/Al_2O_3$ -,  $CaO/Al_2O_3$ - bzw.  $CaO/SiO_2$ -Verhältnisse u. von Zusätzen ( $Fe_2O_3$ , MgO, Phosphat,  $TiO_2$ ) werden diskutiert u. die Ergebnisse von mineralog., mikroskop., Röntgen- u. therm. Analysen der Sintermassen mitgeteilt. Angaben über  $SiO_2$ -Geh. der gewonnenen  $Al_2O_3$ -Prodd., weitere Vers.-Einzelheiten u. Vgl. der beiden Verfahren (State Illinois, Divis. State geol. Surv., Bull. 1945. Nr. 69. 47—77.) WINGCHEN. 6378

**C. E. Torp**, *Sintern von Eisenerz*. Zusammenfassender Vortrag über die wichtigsten Faktoren beim Sinterprozeß (Luftwiderstand, Wärmezufuhr, Kalkzusatz) u. ihren Einfl. auf die Sinterqualität. — 9 Literaturhinweise. (Tidsskr. Kemi, Bergves. Metallurgi 4. 77—80. Nov. 1944.) R. K. MÜLLER. 6400

**C. Molina**, *Der schmiedbare Guß*. Überblick über die Entw. der Gewinnung von schmiedbarem Gußeisen u. seine Eig.: Schmelzbarkeit, Fließbarkeit, Kontraktion. (Metalurgia y Electr. 8. Nr. 80. 16—20. April 1944.) R. K. MÜLLER. 6402

—, *Graphidox Nr. 4. Eine neue graphitbildende Legierung für Gußeisen*. Eine Legierung, die Si, Ti u. Ca enthält u. dem Gußeisen, zweckmäßig in der Pfanne, zugesetzt wird, um Graphitbdg. u. Desoxydation zu bewirken u. Festigkeit u. Bearbeitbarkeit zu steigern. Es werden nur geringe Mengen benötigt, weniger als die Hälfte des sonst üblichen Ferrosiliciums mit 75% Si. (Vancoram Rev. 4. Nr. 1. 9. Winter 1944/45.) HAUG. 6404

**F. J. van Antwerpen**, *Verwertung von Beizflüssigkeiten*. Möglichkeiten zur Fe-Gewinnung aus den bei der Stahlherst. anfallenden Beizfl. werden dargestellt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1138—41. Okt. 1942. New York, N. Y.)

KRUSEN. 6408



**Pascal Mélon**, *Der Stahl und seine Eignung zum Pressen. Kalt gewalztes Band-eisen.* Übersicht über Begriff des Bandeisens, Geschichte der Kaltwalzung von Band-eisen, Begriff des Pressens u. Erfordernisse des Bandeisens zur Ermöglichung des Pressens. (Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. [8] 18 (85). 108—14. 1942.) WESLY. 6408

**Michel Gevers**, *Die Herstellung und die Eigenschaften von Stahlblech zum Kalt-pressen.* Übersicht über zum Pressen geeignete Stähle, Walzen u. Eigg. der daraus erzeugten Bleche u. einige damit verknüpfte metallograph. Fragen (Härten, Korn-vergrößerung u. Alterung). (Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. [8] 18 (85). 115—21. 1942. Laminoirs du Monceau.) WESLY. 6408

**Roger F. Mather**, *Die Einwirkung von verschiedenen Legierungselementen auf die Härbarkeit von Stahl.* Vgl. seiner früheren Feststellung, der zufolge die Härtungswrkg. mehrerer Stahllegierungselemente von gleicher Härtungskraft (Ni, Cr, Mo) großes ist als die entsprechende Wrkg. der gleichen Gesamtmenge eines einzigen dieser Elemente, eine mathemat. Deutung. (Metallurgia [Manchester] 31. 10. Nov. 1944. Toledo, Ohio, Willys-Overland Motors, Inc.) WESLY. 6410

—, *Die Verbesserung von Edeltählen durch „Grainal“-Legierungen.* „Grainal“-Legierungen weisen folgende Gehh. an stahlveredelnden Elementen auf: Nr. 1. 15(%) Ti, 10 Al, 25 V, 0,2 B u. 3 Si; Nr. 2. 20 Ti, 12 Al, 13 V, 0,2 B u. 3 Si; Nr. 3. 20 Ti, 13 Al, 4 Zr, 8 Mn, 0,5 B u. 3 Si. Ein Zusatz von 2—6 lbs./ton ergibt überraschende Wrkgg. bezüglich Festigkeit, Härbarkeit, Dehnung, Einschnürung u. Zähigkeit vor allem bei niedrig legierten u. C-Baustählen. (Vancoram Rev. 4. Nr. 1. 13—14. Winter 1944/45.) HAUG. 6410

**Otto Zmeskal und Morris Cohen**, *Die Vorgänge beim Anlassen von 2 kohlenstoff- und chromreichen Stählen.* Ausführliche Wiedergabe der C. 1945. I. 87 referierten Arbeit. (Trans. Amer. Soc. Metals 31. 380—422. Juni 1943.) KREITZ. 6410

**Haakon Haraldsen, Fredrik Grønvold und John Vihovde**, *Die Phasenverhältnisse im System Eisen-Tellur.* Gemenge von Fe u. Te best. Zus. werden 24 Std. auf 900° erhitzt, wieder gepulvert, 24 Std. auf 300 bzw. 600° erhitzt u. in Eiswasser abgeschreckt. Es zeigt sich, daß unter 500° zwei intermediäre Phasen ohne Homogenitätsgebiete vorliegen, eine tetragonale  $\beta$ -Phase mit  $\text{FeTe}_{0,8}$ — $\text{FeTe}_{0,9}$  (a 3,82, c 6,26 Å; V 91,3 Å<sup>3</sup>) u. eine  $\delta$ -Phase mit Markasitstruktur u.  $\text{FeTe}_{1,5}$ — $\text{FeTe}_2$ . Oberhalb 500° liegt außerdem eine dritte intermediäre Phase ( $\gamma$ -Phase) mit hexagonaler Struktur u. einem Homogenitätsgebiet zwischen 58,3 u. 60,0 Atom-% Te vor; Zus.  $\text{FeTe}_{1,8}$ — $\text{FeTe}_{2,0}$ ; a 3,81<sub>7</sub>, c 5,66<sub>4</sub> Å, V 71,5 Å<sup>3</sup>. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 4. 96—98. Dez. 1944.) R. K. MÜLLER. 6418

**Haakon Haraldsen und Fredrik Grønvold**, *Phasen- und Strukturverhältnisse in den Eisen-Chalkogen-Systemen.* (Vgl. vorst. Ref.) Von den von HÄGG u. KINDSTRÖM (C. 1934. I. 185.) im Syst. Fe—Se nachgewiesenen drei Phasen ist die tetragonale  $\beta$ -Phase bei  $\text{FeSe}_{0,8}$ — $\text{FeS}_{0,9}$  stabil, die hexagonale  $\gamma$ -Phase hat ein Homogenitätsgebiet bei 51—53 Atom-% Se (bei höherer Temp. vielleicht etwas größer als bei niedrigerer), die monokline  $\epsilon$ -Phase bei 54—57,5% Se. Die Strukturverhältnisse in den Systemen Fe—S, Fe—Se u. Fe—Te sind deutlich analog: bei niedrigeren Temp. eine erste intermediäre Phase, deren Struktur von der B-8-Struktur abweicht (bei Fe—Se u. Fe—Te tetragonal u. nur bei Fe—Überschuß stabil, bei Fe—S hexagonale Überstruktur der B-8-Struktur), u. eine zweite intermediäre Phase ( $\gamma$ -Phase) mit B-8-Struktur bzw. davon durch Substraktion von Fe-Ionen abgeleiteter Struktur; die chalkogenreichste ( $\delta$ -)Phase hat in allen 3 Systemen Markasitstruktur. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 4. 98—100. Dez. 1944.) R. K. MÜLLER. 6418

**Robert C. Redfield**, *Die Blei-Silber-Vogel-Mine im Brewster-Bezirk, Texas.* Die Ag-Pb-Mine sitzt auf einem feinkörnigen Syenitporphyr auf; an 2 Stellen wurden Schächte abgeteuft. Das Erz besteht aus Bleiglanz mit Ag-Geh., etwas Zn, As u. Sb. Mit Angaben über Tagesförderung n. geolog. Bau der Umgebung. (Univ. Texas Publ. 1943. 31—33. 1/1., ausgeg. 1946.) ZEDLITZ. 6430

**P. Joannes**, *Die Verwendung von reibungsmindernden Metallen auf der Grundlage von Blei und der Ersatz zinnreicher Legierungen.* Übersicht über Eigg. u. Anwendung mehrerer reibungsmindernder Metalle (Zahlentafeln). (Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. [8.] 19. (86). Nr. 3. 1—4. 1943. Brüssel, Bureau Techn. International.) WESLY. 6430

—, *Nickel, Monel und Inconel in Textilbleichverfahren.* Die Vorzüge u. Nachteile der Anwendung von Nickel, Monel u. Inconel als Material maschineller Einrichtungen

für die Textilbleiche (Bleichung mit *Hypochlorit* [Chlorbleiche], *Peroxybleiche*) werden ausführlich besprochen, bes. die Korrosion u. der Einfl. auf die Stabilität der Bleichlaugen. (Int. Nickel Co., Inc., techn. Inform. Bull. 1942. Nr. 22. 3.—7. Juni.) FREYTAG. 6434

—, *Monelmetall und Nickel in chlorierten Lösungsmitteln*. Das Verh. von Ni u. Monelmetall gegen mehrere chlorierte KW-stoffe ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ ) wird untersucht u. in mehreren Zahlentafeln wiedergegeben. (Int. Nickel Co., Inc., techn. Inform. Bull. 1942. Nr. 23. 3—9. Aug.) WESLY. 6434

—, *Die technischen Eigenschaften von Schrauben aus Monelmetall*. Der Vorteil von Schrauben aus *Monel* liegt in deren Festigkeit, Dehnbarkeit u. Korrosionsbeständigkeit. Diese Vorteile werden gegenüber jenen anderer Rohstoffe besprochen; Beschreibung der Herst. verschied. Schraubentypen, ihrer Toleranzen u. verschied. Festigkeitseigg. (Zug-, Torsions-, Scher-, Schlag- u. Ermüdungsfestigkeit), Einfl. der Temp. u. phys. Eigg., Festigkeitsverluste durch Korrosion. 17 Tabellen, 10 Diagramme, 6 photograph. Abbildungen. (Int. Nickel Co., Inc., techn. Inform. Bull. 1942. Nr. 1. 2—11. Aug.) ROTTER. 6434

M. E. Brooks und A. W. Winston, *Der Sandguß von Magnesiumlegierungen. Einzelheiten über die gebräuchlichen amerikanischen Verfahren*. Ident. mit der C. 1945. II. 564. referierten Arbeit. (Metal Ind. [London] 58. 366—68. 25/4. 1941.) WESLY. 6444

Richard M. Foose, *Aluminiumoxydreiche Tone von Pennsylvania*. Geol. u. petrograph. Bericht über die Diaspor enthaltenden, Al u. Fe reichen Tone (mit 35—75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. 1—2%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) des Curwensville u. Morgan Run Districts bei Clearfield in Pa., die sich wegen ihrer chem. Zus. u. ihrer geringen Plastizität nicht für Herst. von Tonwaren, wohl aber für Al-Gewinnung eignen. (Econ. Geol. 39. 557—77. 1944. Staatl. geolog. Inst. f. Pennsylvania.) STEINER. 6446

José Manuel Pertierra, *Die zwei Metalle der Zukunft: Aluminium und Magnesium*. Überblick über Entw. u. Verff. der Gewinnung von Al u. (eingehender) von Mg: Mg aus Meerwasser u. aus der Red. von MgO. (Metalurgia y Electr. 8. Nr. 82. 38—43. Juni 1944. Santiago, Univ. u. London, Chem. Engineering I.G.B.) R. K. MÜLLER. 6446

R. L. Templin, R. G. Sturm, E. C. Hartmann und M. Holt, *Säulenfestigkeit von verschiedenen Aluminiumlegierungen*. Es werden Festigkeitsmessungen an Al-Legierungen verschied. Probeformen in tabellar. u. graph. Aufstellungen gegeben. Ein interessantes Ergebnis ist die Korrelation der Säulenfestigkeit mit dem Tangentialmodul des Materials. (Aluminium Res. Lab., techn. Pap. Nr. 1. 1—21. 1938. Pittsburgh, Pa., Aluminium Co. of America.) BURBACH. 6446

—, *Die Verwendung von Kautschukbändern beim Dehnverfahren nach Martin*. Nach Angaben von H. F. VOLLMER (Machinery [New York] 50. Nr. 11.) kann bei der Dehnung von *Duraluminium*häuten für Luftfahrzeuge der Streckblock vorteilhaft statt mit Schmieröl mit einem 0,9 mm starkem Kautschukband überzogen werden. Dann sind kleine Unebenheiten des Streckblockes ohne Einfl. auf die Güte der Haut. Ferner wird durch diese Verbesserung der Arbeitsvorgang beschleunigt, da das Erzeugnis nicht erst von Fett gereinigt werden muß. (J. Franklin Inst. 238. 230. Sept. 1944.) WIECHERT. 6446

Tadasi Tokumitu, *Über das zu Aluminiumbronze zugesetzte Eisen (Elektronenbeugungsanalyse)*. Elektronenbeugungsaufnahmen zeigen, daß wenig zu Aluminiumbronze zugesetztes Fe verstreute  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Kristallite erzeugt. Hierdurch wird die Qualität der Bronze verbessert. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1113—14. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 21. 59—60. Nov. 1942. [Auszug: engl.]) HILLER. 6446

B. Rinman und E. Löwgrén, *Eine Tabelle für die Umrechnung zwischen verschiedenen Härteskalen*. In einer Tabelle werden die Härtewerte nach VICKERS, BRINELL (mit gehärteter Stahlkugel u. mit HULTGRENKugel) u. ROCKWELL (nach Skala C u. B) vergleichend einander gegenübergestellt. Die Tabelle ist für schiedbares Fe u. Stahl in verschied. Bearbeitungszuständen best., mit Einschränkungen auch verwendbar für hochlegierte Stähle u. kaltbearbeitetes Material mit Resthärte; Legierungen von Gußeisencharakter u. Nichteisenmetalle sind nicht berücksichtigt. Die Anwendung von Hartmetallkugeln erscheint wünschenswert, die Unterlagen sind jedoch noch nicht genügend gesichert, um ihre Aufnahme in die Tabelle zu ermöglichen. (Jernkontoretets Ann. 129. 33—36. 1945.)

R. K. MÜLLER. 6480



**A. T. J. Dollar**, *Die Wiedergabe des Flachreliefs von metallischen Oberflächen durch Celluloseacetatformen*. Auf einer dünnen transparenten Celluloseacetatplatte wird auf einer Seite ein genaues Abbild der verhältnismäßig ebenen Metalloberfläche durch Reiben, Ätzen oder Schlag erzeugt. Der Abdruck stellt eine brauchbare u. dauerhafte Wiedergabe des Flachreliefs für Vergleichszwecke dar. (Nature [London] 152. 248. 28/8. 1943. Glasgow, Univ., Geol. Dep.) WESLY. 6480

**P. J. Camm**, *Der Nachweis von Rissen in Metallen*. Beschreibung von Art u. Ursachen der in Metallen auftretenden Risse u. der Verf. zu ihrem Nachw. (visuelle, magnet., Fluoreszenzverfahren). Die Vortheile des Fluoreszenzverf. werden erörtert. (Indian Eastern Engr. 95. 445—48. Okt. 1944. London.) WESLY. 6480

**Eugen Kappler**, *Eine Bestimmung des Elastizitätsmoduls aus dem Eindringversuch*. Es wird eine Meth. zur Best. des Elastizitätsmoduls eines Werkstoffes aus dem Eindringvers. (z. B. BRINELL-Vers.) beschrieben. Dieselbe beruht darauf, daß beim Eindringvers. außer der Fläche des plast. Eindrucks noch der elast. Anteil der Eindringtiefe ermittelt wird. (Physik. Z. 45. 177—80. 1/12. 1944. München, Univ., Physikal. Inst.) WINKER. 6480

**Robert Kobitzsch**, *Temperaturverhältnisse bei Verschleißversuchen*. In einer im einzelnen beschriebenen Vorr. werden Trockenlauf-Verschleißvers., in denen Probekörper aus Cu, einer Zn-Legierung u. Bakelit gegen Proben aus vergütetem Cr-Mo-Stahl laufen, ausgeführt, die Reibungskräfte u. Temp. in der Stahlprobe in 1 mm Abstand von der Gleitfläche gemessen u. die gemessenen Temp.-Verteilungen rechner. verfolgt. Die Ergebnisse sind in zahlreichen Diagrammen zusammengestellt. (Wiss. Abh. dtsh. Materialprüf.-Anst. 2. Nr. 5. 9—13. 1944.) WESLY. 6480

**Günter Hahn**, *Das Dauerstandverhalten hitzebeständiger Stähle im Temperaturbereich von 800 bis 1200°*. Beschreibung eines Dauerstandprüfers für hohe Temp. u. der damit erzielten Ergebnisse. (Wiss. Abh. dtsh. Materialprüf.-Anst. 2. Nr. 5. 13—17. 1944.) WESLY. 6480

**O. J. Horger und T. V. Buckwalter**, *Die Ermüdungsfestigkeit von normalisierten und gehärteten im Vergleich zu geschmiedeten Eisenbahnwagenachsen natürlicher Größe*. Ermüdungsvers. an Eisenbahnwagenachsen aus unlegiertem, geschmiedetem, sowie normalisiertem u. gehärtetem Stahl mit 0,39—0,53 % C zeigen, daß die geschmiedeten Achsen eine um  $\frac{1}{3}$  größere Ermüdungsfestigkeit gegen das Auftreten von Ermüdungsrissen am Radsitz als normalisierte u. gehärtete Achsen aufweisen. Die Ermüdungsfestigkeit der Achsen aus Stählen mit höherem C-Geh. ist höher als die solcher mit niedrigerem C-Geh., gleichgültig, ob sie geschmiedet oder normalisiert u. gehärtet sind. (Trans. Amer. Soc. Metals 31. 559—81. Jan./Dez. 1943. Canton, O., Timken Roller Bearing Co.) WESLY. 6480

**Hans Richter**, *Die Natur der verwaschenen Interferenzen bei polierten Metallen*. Sternbilder der Polierstrukturen u. Erklärung der verwaschenen Ringe des Polierprozesses. (Physik. Z. 44. 456—60. 1/12. 1943. Stuttgart, KWI für Metallforsch.) GERHARD SCHMIDT. 6510

**Jacques Liger**, *Elektrolytisches Polieren von Cadmium*. Grundzüge u. Ausführung des Verf., das eine  $\text{KCd}(\text{CN})_3$  enthaltende KCN-Lsg. verwendet, sowie die Einfl. mehrerer Faktoren (Stromstärke, Spannung, Konz. der Lsg., Elektrodenabstand, Bewegung des Elektrolyten, Cd in Lsg.) werden beschrieben. Optimale Bedingungen: Elektrolyt 120 g KCN + 20 g  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  im Liter, gewöhnliche Temp., keine Rührung, Kathode Fe-Blech (10 cm<sup>2</sup>, am besten je 5 cm<sup>2</sup> beiderseits der Anode), Anode 4 cm<sup>2</sup>, 4—5 V, 12—25 Amp./dm<sup>2</sup>, bei Gasentw. Abstand zwischen Anode u. Kathode 20—30 mm. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 568—72. Nov./Dez. 1944.) WESLY. 6516

**S. Wernick**, *Elektrolytische Verfahren der Metallpolierung*. 4. Mitt. *Elektrolytisches Polieren von Nickel*. (3. vgl. C. 1945. II. 1546.) Auf einwandfreien Zinkgußteilen lassen sich glänzende Nickelüberzüge, die gegebenenfalls unmittelbar anschließend verchromt werden können, unter Benutzung Co-haltiger Ni-Bäder herstellen; jedoch sind diese Bäder gegen Verunreinigungen durch bestimmte Metalle sehr empfindlich u. müssen öfter filtriert bzw. durch Zugabe von Ni-Carbonat gereinigt werden. Die mit ihnen erhaltenen Ni-Überzüge zeigen eine überaus feine streifige Struktur u. besitzen trotz ihrer höheren Spannung ausreichende Haftfestigkeit auf dem Grundmetall. Als zweites Verf. zur Herst. glänzender Ni-Überzüge kommt die anod. Glanzung von in üblicher Weise vernickelten Teilen oder solchen aus Rein-Ni in einem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Bad nach HOTHERSALL u. HAMMOND in

Betracht; Vf. empfiehlt, die dort angegebene Behandlungsdauer von 2½ Min. auf das Doppelte auszudehnen. Eine weitere Verbesserung stellt ein aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Phosphorsäure u. geringen Zusätzen von Al, Cr u. Ni bestehendes Bad dar. Auch in den anod. Glanzbädern können Poren u. Streifen als Fehler auftreten. (Sheet Metal Ind. 20. 1541—48. Sept. 1944.) HENTSCHEL. 6520

Roger H. Lueck und Kenneth W. Brighton, *Metallische Austauschwerkstoffe für Feuerverzinnungen. Leistungen bei Konservendosen der Kriegszeit.* Durch den Krieg bedingte Einsparung von Sn in der Konservendosenindustrie führte zur Verwendung galvan. verzinnter (saure u. alkal. Bäder) u. phosphatierter Konservendosen. Korrosionsverss. unter natürlichen Betriebsbedingungen zeigten folgende hauptsächlichste Ergebnisse. Dosen ohne organ. Überzüge sind nicht beständig. Durch Schmelzen der galvan. Sn-Schicht, durch Erhöhen des Sn-Geh. in der Schicht u. durch Verwendung alkal. an Stelle saurer Bäder wird die Korrosionsbeständigkeit erhöht. Zur Konservierung relativ wenig korrosiver Konserven lassen sich Dosen mit zusätzlichen organ. Überzügen verwenden, doch tritt schon bei schwach sauren Konserven an Fehlerstellen der Überzüge örtliche Korrosion auf. Kombinierte Dosen (Deckel: organ. überzogen u. feuerverzinnter Dosenkörper) sind korrosionsbeständiger, vermutlich infolge inhibierender Wrkg. gelöster Sn<sup>2+</sup>-Ionen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 532—40. Juni 1944. Maywood, Ill., American Can Co.) SPINDLER. 6524

Karl Voss, *Herstellung dekorativ wirkender Eloxalschichten.* Beschreibung der Herst. dekorativ wirkender Eloxalschichten auf Grund prakt. Erfahrungen, die der Anregung u. Verwertung in der Schmuckwarenindustrie u. verwandten Fabrikationszweigen dienen sollen. Das Aussehen eloxierter Aluminiumflächen ist abhängig vom Zustand u. der Zus. des Materials, seiner Vorbehandlung, der Art des gewählten Eloxalverfahrens, der Färbung u. der Nachdichtung. (Z. Metall- u. Schmuckwaren-Fabrikat. Verchrom. 23. 493—96. 10/12. 1942. Berlin-Siemensstadt.) ADENSTEDT. 6530

R. Wood und G. H. Wyatt, *Ein Beispiel für die Korrosion elektrischer Relais.* Die Korrosion von Relaisfedern aus Phosphorbronze wird durch Ozon verursacht. Das entstehende Korrosionsprod. ist bas. Cu-Carbonat [CuCO<sub>3</sub> · 0,94 Cu(OH)<sub>2</sub>], wie analyt. u. synthet. nachgewiesen wurde. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 62. 110—11. Juli 1943. Crewe, L. M. & S. Railway Co., Res. Dep., Chem. Labor.) SPINDLER. 6538

Francisco J. Maffei und Oscar B. Lourenço, *Die Korrosion von Wassermessern.* Bei den untersuchten gebrauchten Wassermessern wird neben der allg. Korrosion an der Oberfläche auch eine solche durch Bldg. von Lokalelementen festgestellt. Bei der Verwendung in Leitungen, die mit Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> u. dann mit Cl<sub>2</sub> behandeltes W. führen, treten Ablagerungen von Zn(OH)<sub>2</sub> störend auf. 4 Tafeln. (Inst. Pesquisas tecnol. São Paulo, Bol. 1939. 9—22. April.) R. K. MÜLLER. 6538

Shigeto Yamaguchi, *Elektronenbeugung und die Korrosionsprodukte des Zinks.* In Weiterführung früherer Unterss. (vgl. C. 1941. I. 3052) werden Elektronenbeugungen an Korrosionsprod. des Zn bei Ätzung mittels 1n u. 10n HCl, HBr u. HJ, wobei die letzteren Lsgg. aus den entsprechenden Ba-Salzen u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hergestellt wurden. Mit verd. Säuren werden nur Beugungshöfe erhalten, mit konz. Säuren deutliche Beugungsbilder der Reaktionsprodukte. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1116. 157—62. Dez. 1942. Iitaka'sches Labor. im Inst. für Physikal. u. Chem. Forschung. [Orig.: dtseh.]) RUMPF. 6538

W. B. Adam und D. Dickinson, *Erkennungsmethoden für Erscheinungen, die mit der Korrosion von Konservendosen zusammenhängen.* Besprechung der Faktoren, die zur Korrosion von Konservendosen führen können. (Chem. and Ind. 1944. 426 bis 428. 16/12. Campden, Glos., Univ. of Bristol, Res. Station.) SPINDLER. 6538

James R. West, *Korrosion von Baumaterialien durch Schwefel und Sulfide.* Die erschöpfende, im Auftrage der Texas Gulf Sulphur Co. unternommene Unters. beschäftigt sich vor allem mit der Einw. geschmolzenen oder dampförmigen S auf Metalle, weiterhin auch mit gelöstem S u. mit Sulfidlösungen. Al wird von geschmolzenem oder dampförmigem S nicht angegriffen, auch bei 410° oder 770° F. nicht. Bei Gußeisen u. einfachem C-Stahl spielt die Ggw. von W. u. Luft u. die Temp. eine große Rolle. Ist eine dieser Komponenten wirksam, so tritt starke Korrosion ein. Wird Gußeisen 134 Tage der Einw. von S mit 15% W. ausgesetzt, so tritt fast



völlige Zerstörung ein. Hierbei spielt wahrscheinlich die Entstehung von SO<sub>2</sub> die Hauptrolle. Luftzutritt beschleunigt die Korrosion, ebenso erhöhte Temperatur. *Steinzeug* wird bei der üblichen Temp. von 300° F. nicht angegriffen. *Quarzglas* bei 1830° F. *Cr* wird nicht angegriffen. *Cu* ist neben S völlig ungeeignet, *Cu-Legierungen* sind etwas besser; Al-Bronzen, Neusilber, Muntzmetall u. dgl. sind etwas beständiger als *Cu*. *Pb* erhitzt sich stark in S oder S-Dampf u. ist daher nicht verwendbar. *Mg* ist, abgesehen von seinem niedrigen F. (1203° F.) sehr geeignet für geschmolzenen oder dampfförmigen S. *Mn* ist bis 750° F. recht gut beständig; Zulegierung von *Cu* verschlechtert das Verh. stark. *Ni*, *Monelmetall* u. dgl. sind bis 575° F. gut beständig, *Inconel* sogar bis 690° F. *Ni-Resist* ist nicht besser als einfacher C-Stahl. Mit steigender Temp. steigt die Korrosionsanfälligkeit der Ni-Legierungen auf ein Vielfaches an. *Pt* ist gegen S bei sehr hohen Temp. nicht unempfindlich. *Ag* u. seine Legierungen sind sehr angreifbar. *Nichtrostende Stähle* sind bis 400° F. ohne weiteres brauchbar, bei höheren Temp. treten große Unterschiede auf. Bis zum Kp. genügt der 18-8-Stahl, darüber hinaus sind höher legierte Stähle nötig, z. B. solche mit 25% Cr u. 20% Ni. Die Hauptrolle bei der Korrosionsfestigkeit spielt das Cr, nicht das Ni; doch neigen hoch gehromte Stähle zur Sprödigkeit. Zulegierung von Al, Cr u. Mn verbessert die S-Beständigkeit, V, Mo u. W in größerer Menge verschlechtert sie. Al verbessert bis 1300° F. die Korrosionsfestigkeit. *Sulfidsgg.* bis zu 70% Na<sub>2</sub>S u. bei Siedetemp. lösen aus einfachem Eisen erhebliche Mengen Fe heraus. Mit zunehmender Temp. u. Konz. steigt der Angriff. Ni u. Monelmetall bilden dünne Schutzüberzüge, bei Inconel ist die Haftfestigkeit der Schutzschicht schlechter. Weniger gut als Ni waren die nichtrostenden Stähle. In Na-Hydro-sulfid war der 18-8-Stahl besser als Ni. Mg wird von Sulfiden nicht angegriffen. Lsgg. von S in Naphtha greifen Cu, Hg u. Ag an, nicht aber Al, Zn, Fe, Sn, Cr u. Messing. Der Angriff von gelöstem S auf Cu kann durch Inhibitoren vermindert werden. (Chem. Engng. 53. 225—38. Okt. 1946. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.)

FRIEDEMANN. 6538

**M. E. Holmberg und F. A. Prange**, *Korrosion bei Flußsäurealkylierung*. Unterss. der Korrosionsanfälligkeit der Hauptkonstruktionsteile u. -materialien von Alkylierungsanlagen für Flugbenzin gegen HF u. Ermittlung der im einzelnen Fall bes. geeigneten Metalle. Für Druckkessel ist C-Stahl bis ca. 150° F brauchbar, Monelmetall für höhere Temp., Cu-Ni für Wärmeaustauscherrohre. Normaler rostfreier Stahl, Hastelloy A u. B, Gußeisen, Messing u. a. sind weniger geeignet. Abb. u. Schlibilder. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 1030—33. Nov. 1945. Bartlesville, Okla., Phillips Petrol. Co.)

ECKHARD. 6538

**Eva Palmaer**, *Die Korrosion des Eisens im Boden*. Zusammenfassender Bericht über die Unterss. des amerikan. Bureau of Standards über Fe-Korrosion in verschied. Böden u. die sie beeinflussenden Faktoren: Zus. des Metalls, chem. u. physikal. Eig. der Böden; verschied. Typen der Bodenkorrosion; Korrosionsschutz durch Überzüge mit anderen Metallen, bituminösen Stoffen u. Portlandzement. (IVA 17. 48—62. 1946.)

R. K. MÜLLER. 6538

**Floyd Todd**, *Eine neue Bauart der Feuchtigkeitskammer für Korrosionsversuche*. Beschreibung einer Vorr. zur Ausführung von Schnellkorrosionsvers. unter bes. verschärften Bedingungen (hohe Temp., hohe Feuchtigkeit, Luftwechsel, Kondensation der Feuchtigkeit ohne Auswaschwrg., chem. Einflüsse). (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 394—97. 21/6. 1944. Conshohocken, Pa., Quaker Chem. Products Corp.)

WESLY. 6540

**P. Chevenard, X. Waché und R. de La Tullaye**, *Untersuchung der trockenen Korrosion der Metalle mit der Thermowaage*. Inhaltlich ident. mit der C. 1946. I. 252 referierten Arbeit. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 41—47. Jan./Febr. 1944.)

BARZ. 6540

## IX. Organische Industrie.

**W. A. Pardee und B. F. Dodge**, *Katalytische Alkylierung von Benzol mit Äthylen*. Bzl. wurde bei 230—270° u. verschied. Drücken über verschied. Katalysatoren mit Äthylen (I) alkyliert. Von elf untersuchten Katalysatoren gaben nur NaCl-AlCl<sub>3</sub> auf Bimsstein u. Phosphorsäure auf Kieselgur eine nachweisbare Alkylierung, die bis zu 95% I-Umsatz betrug. Unterss. über den Einfl. von Zeit, Druck u. Raumgeschwindigkeit sowie Lebensdauer des Katalysators. Der I-Umsatz steigt stark mit dem Druck. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 273—78. März 1943.)

SYDOW. 6578

**Charles W. Deane** (unter Mitarbeit von **John R. Huffman**), *Kinetik in saurem Medium. Kondensation von o-Benzoylbenzoesäure*. Vff. versuchten, mit Hilfe kinet. Messungen Katalysatoren für die Kondensation von *o-Benzoylbenzoesäure* (I) zu *Anthrachinon* (II) bei Ggw. von konz. oder rauchender  $H_2SO_4$  zu finden. Zahlreiche Oxide, Chloride, Sulfate,  $P_2O_5$ , HCl sowie einige Oxydationsmittel u. organ. Stoffe waren wirkungslos. Lediglich  $SO_3$  bewirkte beträchtliche Rk.-Beschleunigung. Die Unters. der Rk. in rauchenden Säuren verschied. Konz. ergab, daß die Rk. prakt. quantitativ unimol. ist u. durch die Rk.-Prodd. W. u. bes. II verzögert wird. Verschied. Rk.-Mechanismen werden ausführlich diskutiert. In rauchender Säure betrug die Aktivierungsenergie 26,1 kcal/Mol. Die Bedeutung der Unters. für die Ermittlung günstigster Reaktionsbedingungen bei der Herst. von II u. II-Derivv. wird erörtert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 684—94. Juni 1943. Heights, N. Y., Univ.) GERHARD GÜNTHER. 6580

**R. Norris Shreve** und **Russell W. Welborn**, *Katalytische Oxydationen der Naphthalinreihe*. Zur Herst. von Phthalsäureanhydrid werden Naphthalin (I), Tetralin (II), 2-Methylnaphthalin u. 1-Methylnaphthalin in der Dampfphase mit  $V_2O_5$  als Katalysator oxydiert. I u. II geben die besten Ausbeuten (etwa 70%). Die Abhängigkeit des Rk.-Verlaufs von Temp. u. Raumgeschwindigkeit sowie die benutzte App. u. die Herst. des Katalysators werden beschrieben. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 279—88. März 1943.) SYDOW. 6582

**N. K. Anderson, C. A. Rowe, R. B. Beckmann, A. E. Pufahl** und **O. A. Hougen**, *Katalytischer Hydrierungsablauf. Anlagenaufbau und -überwachung. Erläuterung der Ergebnisse*. Vff. beschreiben eine halbtechn. Vers.-Anlage zur Unters. des Ablaufs der kontinuierlichen katalyt. Dampfphasenhydrierung von *Isooctan* (I) zu *Isooctan* an Ni unter Drucken bis zu 1000 lbs./sq. in., Temp. bis zu 600°, Durchsätzen von 0,06—2,40 gal./h I u. von 1—40 cu. ft./h  $H_2$  u. für 500 cm<sup>3</sup> Kontaktvolumen. Neuartige  $H_2$ -Fluß-, Druckregler, Dichtigkeitssicherungen u. a. Vorrichtungen werden beschrieben. — Geschwindigkeitsbestimmend scheint die Rk. an der Oberfläche zu sein gegenüber dem zu vernachlässigenden Stofftransport. Das Adsorptionsgleichgewicht zwischen Gasphase u. Adsorbaten wird bestätigt. Rk.-Geschwindigkeitsgleichungen für 2 benutzte Katalysatoren unter Berücksichtigung von aktivierter Adsorption u. Oberflächen-Rk. werden abgeleitet. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 554—62. Mai 1943. Madison, Wis., Univ.) JANICKE. 6584

**J. R. Matchett, R. R. Legault, C. C. Nimmo** und **G. K. Notter**, *Tartrate aus Traubenabfällen. Verwendung von Ionenaustauschern im Säure-Carbonat-Kreislauf*. Die wirtschaftlich mögliche Anwendung von Ionenaustauschern zur Gewinnung von Weinsäure aus Abfällen der Traubensaft-, Wein- u. Branntweinherst. u. aus Trestrern wird, zunächst an Dest.-Rückständen, erwiesen. Der durch Absetzenlassen teilweise geklärte Rückstand wird durch mit HCl oder  $H_2SO_4$  bzw. mit Sodalg. regeneriert synthet. Kationen- bzw. Anionenaustauscher geleitet mit Anreicherung der Weinsäure als Na-Salz auf das ca. 20fache; Umsetzung über Ca-Tartrat zu Weinsäure. Umsatz-Durchsatz-Adsorptions- u. Regenerationsdiagramme. — 9 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 851—57. 11/9. 1944. Albany, Calif., U. S. Dep. of Agric., Western Reg. Lab.) ECKHARD. H 850

**William A. Pardee** und **Whitney Weinrick**, *Physikalische Eigenschaften alkylierter Phenole*. Von 60 Alkylderivv. des Phenols (Rohstoffe für die Herst. von synthet. Kautschuk, Kunststoffen, Petroleumprodd. usw.) werden die physikal. Eigg. (F., Kp., D. u., soweit gemessen, die Viscosität, n, Dampfdruck, Wärmeleitfähigkeit, Verdampfungswärme u. spezif. Wärme) angegeben (z. T. eigene Messungen, z. T. Literaturdaten). — 33 Literaturangaben. Daten: *Phenol*:  $C_6H_6O$ , F. 41,0°, Kp.<sub>20</sub> 85°, Kp.<sub>100</sub> 119,5°, Kp.<sub>760</sub> 182°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,020, D.<sub>4</sub><sup>120</sup> 0,985, D.<sub>4</sub><sup>160</sup> 0,949, Viscosität bei 80° 1,51 Cs, bei 120° 0,828 Cs, bei 160° 0,540 Cs; *o-Kresol*:  $C_7H_8O$ , F. 30,0°. Kp.<sub>20</sub> 90°, Kp.<sub>100</sub> 125,5°, Kp.<sub>760</sub> 190,8°, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 0,994, D.<sub>4</sub><sup>120</sup> 0,960, D.<sub>4</sub><sup>160</sup> 0,924, Viscosität bei 80° 1,47 Cs, bei 120° 0,784 Cs, bei 160° 0,515 Cs, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5453; *m-Kresol*:  $C_7H_8O$ , F. 11,5°, Kp.<sub>20</sub> 101°, Kp.<sub>100</sub> 138°, Kp.<sub>760</sub> 202,2°, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 0,986, D.<sub>4</sub><sup>120</sup> 0,954, D.<sub>4</sub><sup>160</sup> 0,921, Viscosität bei 80, 120 bzw. 160°: 1,76, 0,890 bzw. 0,570 Cs, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5438; *p-Kresol*:  $C_7H_8O$ , F. 34,7°, Kp.<sub>20</sub> 101°, Kp.<sub>100</sub> 138°, Kp.<sub>760</sub> 202,1°, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 0,986, D.<sub>4</sub><sup>120</sup> 0,954, D.<sub>4</sub><sup>160</sup> 0,921, Viscosität bei 80, 120 bzw. 160°: 2,00, 0,992 bzw. 0,620 Cs, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5359; *2,3-Dimethylphenol*,  $C_8H_{10}O$ , F. 75,0°, Kp.<sub>20</sub> 112°, Kp.<sub>100</sub> 150°, Kp.<sub>760</sub> 218°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5420; *2,4-Dimethylphenol*,  $C_8H_{10}O$ , F. 27°, Kp.<sub>20</sub> 105°, Kp.<sub>100</sub> 143°, Kp.<sub>760</sub> 210°; *2,5-Dimethylphenol*,  $C_8H_{10}O$ , F. 74,5°, Kp.<sub>20</sub> 105°, Kp.<sub>100</sub> 143°, Kp.<sub>760</sub> 210°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,063, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 0,965, D.<sub>4</sub><sup>120</sup> 0,932, D.<sub>4</sub><sup>160</sup> 0,899, Viscosität bei 80, 120 bzw. 160°: 1,61,



0,825 bzw. 0,528 Cs; 2,6-Dimethylphenol, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O, F. 49,0°, Kp.<sub>20</sub> 107°, Kp.<sub>100</sub> 145°, Kp.<sub>760</sub> 212°; 3,4-Dimethylphenol, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O, F. 62,5°, Kp.<sub>20</sub> 122°, Kp.<sub>100</sub> 160°, Kp.<sub>760</sub> 225°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,064, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 0,983, D.<sub>4</sub><sup>120</sup> 0,952, D.<sub>4</sub><sup>160</sup> 0,920, Viscosität bei 80, 120 bzw. 160°: 3,05, 1,270 bzw. 0,737; 3,5-Dimethylphenol, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O, F. 68,0°, Kp.<sub>20</sub> 117,5°, Kp.<sub>100</sub> 155°, Kp.<sub>760</sub> 219,5°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,008, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 0,968, D.<sub>4</sub><sup>120</sup> 0,935, D.<sub>4</sub><sup>160</sup> 0,902, Viscosität bei 80, 120 bzw. 160°: 2,50, 1,075 bzw. 0,635; 2-Äthylphenol, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O, F. unter -18°, Kp.<sub>20</sub> 101,5°, Kp.<sub>100</sub> 138,5°, Kp.<sub>760</sub> 207°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,037; 3-Äthylphenol, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O, F. -4°, Kp.<sub>20</sub> 114,5°, Kp.<sub>100</sub> 151°, Kp.<sub>760</sub> 214°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,025; 4-Äthylphenol, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O, F. 47,0°, Kp.<sub>20</sub> 115°, Kp.<sub>100</sub> 153°, Kp.<sub>760</sub> 219°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,011, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5239; 2-Propylphenol, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O, Kp.<sub>20</sub> 122°, Kp.<sub>100</sub> 158°, Kp.<sub>760</sub> 220°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,015; 3-Propylphenol, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O, F. 26,0°, Kp.<sub>20</sub> 127°, Kp.<sub>100</sub> 164°, Kp.<sub>760</sub> 228°; 4-Propylphenol, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O, F. 22,0°, Kp.<sub>20</sub> 128°, Kp.<sub>100</sub> 166°, Kp.<sub>760</sub> 232,6°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,009; 2-tert.-Butylphenol, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O, Kp.<sub>20</sub> 114°, Kp.<sub>100</sub> 153°, Kp.<sub>760</sub> 221°; 3-tert.-Butylphenol, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O, F. 41°, Kp.<sub>20</sub> 132,5°, Kp.<sub>100</sub> 172°, Kp.<sub>760</sub> 240°; 4-tert.-Butylphenol, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O, F. 100°, Kp.<sub>20</sub> 130,5°, Kp.<sub>100</sub> 170°, Kp.<sub>760</sub> 237°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,111, 0,908; 2-sek.-Butylphenol, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O, F. 21°; 1-sek.-Butylphenol, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O, F. 62°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,969, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5150; 2-n-Butylphenol, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O, F. -20°, Kp.<sub>20</sub> 123°, Kp.<sub>100</sub> 163,5°, Kp.<sub>760</sub> 235°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,975, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,496; 3-n-Butylphenol, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O, Kp.<sub>20</sub> 138°, Kp.<sub>100</sub> 179°, Kp.<sub>760</sub> 248°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,974; 4-n-Butylphenol, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O, F. 22°, Kp.<sub>20</sub> 138°, Kp.<sub>100</sub> 179°, Kp.<sub>760</sub> 248°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,978, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5165; 2-Methyl-x-tert.-butylphenol, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O, F. 27°, Kp.<sub>20</sub> 118°, Kp.<sub>100</sub> 159°, Kp.<sub>760</sub> 231°, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 0,924, D.<sub>4</sub><sup>120</sup> 0,894, D.<sub>4</sub><sup>160</sup> 0,864, Viscosität bei 80, 120 bzw. 160°: 1,60, 0,906 bzw. 0,610 Cs; 2-Methyl-y-tert.-butylphenol, F. 27°, Kp.<sub>20</sub> 132°, Kp.<sub>100</sub> 174°, Kp.<sub>760</sub> 247°, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 0,929, D.<sub>4</sub><sup>120</sup> 0,899, D.<sub>4</sub><sup>160</sup> 0,869, Viscosität bei 80, 120 bzw. 160°: 4,40, 1,580 bzw. 0,865 Cs; 3-Methyl-x-tert.-butylphenol, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O, F. 21,3°, Kp.<sub>20</sub> 129°, Kp.<sub>100</sub> 171°, Kp.<sub>760</sub> 244°, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 0,922, D.<sub>4</sub><sup>120</sup> 0,892, D.<sub>4</sub><sup>160</sup> 0,862, Viscosität bei 80, 120 bzw. 160°: 2,12, 1,030 bzw. 0,642 Cs; 4-Methyl-2-tert.-butylphenol, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O, F. 51,7°, Kp.<sub>20</sub> 126,5°, Kp.<sub>100</sub> 167°, Kp.<sub>760</sub> 237°, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 0,922, D.<sub>4</sub><sup>120</sup> 0,892, D.<sub>4</sub><sup>160</sup> 0,862, Viscosität bei 80, 120 bzw. 160°: 2,55, 1,170 bzw. 0,713 Cs; 4-Methyl-2-sek.-butylphenol, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O, Kp.<sub>20</sub> 129°, Kp.<sub>100</sub> 169°, Kp.<sub>760</sub> 237°; 4-tert.-Amylphenol, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O, F. 93°, Kp.<sub>15</sub> 138,5°, Kp.<sub>760</sub> 262,5°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,962; 4-n-Amylphenol, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O, F. 23°, Kp.<sub>10</sub> 135°, Kp.<sub>760</sub> 250,5°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,960, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5272; 4-Methyl-4-tert.-amylphenol, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>20</sub> 153°, Kp.<sub>100</sub> 198°, Kp.<sub>760</sub> 273°; 3-Methyl-4-tert.-amylphenol, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>20</sub> 153°, Kp.<sub>100</sub> 198°, Kp.<sub>760</sub> 278°; 4-Methyl-2-tert.-amylphenol, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O, F. 27°, Kp.<sub>20</sub> 137,5°, Kp.<sub>100</sub> 180°, Kp.<sub>760</sub> 252°; 2,3-Dimethyl-x-tert.-butylphenol, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O, F. 52,5°, Kp.<sub>20</sub> 139°, Kp.<sub>100</sub> 181°, Kp.<sub>760</sub> 252°; 2,3-Dimethyl-y-tert.-butylphenol, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>20</sub> 145°, Kp.<sub>100</sub> 183°, Kp.<sub>760</sub> 259°; 2,4-Dimethyl-6-tert.-butylphenol, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O, F. 22,3°, Kp.<sub>20</sub> 131°, Kp.<sub>100</sub> 174°, Kp.<sub>760</sub> 249°, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 0,917, D.<sub>4</sub><sup>120</sup> 0,888, D.<sub>4</sub><sup>160</sup> 0,859, Viscosität bei 80, 120 bzw. 160°: 2,10, 1,000 bzw. 0,670 Cs, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5183; 2,5-Dimethyl-4-tert.-butylphenol, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O, F. 71,2°, Kp.<sub>20</sub> 151°, Kp.<sub>100</sub> 193,5°, Kp.<sub>760</sub> 264°, D.<sub>4</sub><sup>26-7</sup> 1,001, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 0,939, D.<sub>4</sub><sup>120</sup> 0,911, D.<sub>4</sub><sup>160</sup> 0,883, Viscosität bei 80, 120 bzw. 160°: 8,30, 2,280 bzw. 1,130 Cs, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5311; 2,6-Dimethyl-4-tert.-butylphenol, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O, F. 82,4°, Kp.<sub>20</sub> 135°, Kp.<sub>100</sub> 176,5°, Kp.<sub>760</sub> 248°, D.<sub>4</sub><sup>26-7</sup> 0,959, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 0,916, D.<sub>4</sub><sup>120</sup> 0,883, D.<sub>4</sub><sup>160</sup> 0,851, Viscosität bei 80, 120 bzw. 160°: 2,72, 1,320 bzw. 0,820 Cs; 3,4-Dimethyl-6-tert.-butylphenol, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O, F. 46,0°, Kp.<sub>20</sub> 144,7°, Kp.<sub>100</sub> 187°, Kp.<sub>760</sub> 252°, D.<sub>4</sub><sup>26-7</sup> 0,973, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 0,920, D.<sub>4</sub><sup>120</sup> 0,892, D.<sub>4</sub><sup>160</sup> 0,863, Viscosität bei 80, 120 bzw. 160°: 3,50, 1,370 bzw. 0,782 Cs, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5222; 2-Äthyl-x-tert.-butylphenol, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>20</sub> 129°, Kp.<sub>100</sub> 170°; 2-Äthyl-4-tert.-butylphenol, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>20</sub> 141°, Kp.<sub>100</sub> 184°, Kp.<sub>760</sub> 257°; 3-Äthyl-x-tert.-butylphenol, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>20</sub> 142°, Kp.<sub>100</sub> 185°, Kp.<sub>760</sub> 257°; 2-Äthyl-4-tert.-butylphenol, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O, F. 23°, Kp.<sub>20</sub> 137°, Kp.<sub>100</sub> 179°, Kp.<sub>760</sub> 250°; 2,4-Di-tert.-butylphenol, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O, F. 56,5°, Kp.<sub>20</sub> 146°, Kp.<sub>100</sub> 190°, Kp.<sub>760</sub> 263,5°; 2,6-Di-tert.-butylphenol, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O, F. 39°; 4-Diisobutylphenol, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O, F. 84°, Kp.<sub>20</sub> 163°, Kp.<sub>100</sub> 207°, Kp.<sub>760</sub> 279°; 2,4,6-Triallylphenol, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>20</sub> 167,5°, Kp.<sub>100</sub> 215°, Kp.<sub>760</sub> 294°; 2-Methyl-4,6-di-tert.-butylphenol, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O, F. 51°, Kp.<sub>20</sub> 149,5°, Kp.<sub>100</sub> 194°; Kp.<sub>760</sub> 269°; D.<sub>4</sub><sup>26-7</sup> 0,940, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 0,891; D.<sub>4</sub><sup>120</sup> 0,862; D.<sub>4</sub><sup>160</sup> 0,833; Viscosität bei 80, 120 bzw. 160°: 4,75, 1,90; 1,080 Cs; 3-Methyl-4,6-di-tert.-butylphenol, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O, F. 62,1°; Kp.<sub>20</sub> 167°; Kp.<sub>100</sub> 211°; Kp.<sub>760</sub> 282°; D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 0,912; D.<sub>4</sub><sup>120</sup> 0,882; D.<sub>4</sub><sup>160</sup> 0,853; Viscosität bei 80, 120 bzw. 160°: 9,90, 2,870 bzw. 1,420 Cs; 4-Methyl-2,6-di-tert.-butylphenol, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O, F. 70°, Kp.<sub>20</sub> 147°, Kp.<sub>100</sub> 191°, Kp.<sub>760</sub> 265°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,048, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 0,899; D.<sub>4</sub><sup>120</sup> 0,870; D.<sub>4</sub><sup>160</sup> 0,841; Viscosität bei 80, 120 bzw. 160°: 3,47, 1,540 bzw. 0,920 Cs; 2-Methyl-4-diisobutylphenol, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O, F. 49,5°; Kp.<sub>15</sub> 95-105°; 3-Methyl-4-diisobutylphenol, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O, F. 49,8°, Kp.<sub>20</sub> 163,5°, Kp.<sub>100</sub> 206°, Kp.<sub>760</sub> 275°; D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 0,904; D.<sub>4</sub><sup>120</sup> 0,876; D.<sub>4</sub><sup>160</sup> 0,847, Viscosität bei 80, 120 bzw. 160°: 5,00, 1,970 bzw. 1,125 Cs; 4-Methyl-2-diisobutylphenol, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O, F. 46,2°, Kp.<sub>20</sub> 158°, Kp.<sub>100</sub> 200°, Kp.<sub>760</sub> 269°, D.<sub>4</sub><sup>26-7</sup> 0,930, D.<sub>4</sub><sup>80</sup> 0,904, D.<sub>4</sub><sup>120</sup> 0,876; D.<sub>4</sub><sup>160</sup> 0,847; Viscosität bei 80, 120 bzw. 160°: 5,70, 2,130 bzw.

1,158 Cs; 2.3-Dimethyl-4.6-di-tert.-butylphenol, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O, F. 85,5°, Kp.<sub>20</sub> 174°, Kp.<sub>100</sub> 217°, Kp.<sub>760</sub> 284°; 2-Äthyl-4.6-di-tert.-butylphenol, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O, F. 30°, Kp.<sub>20</sub> 156,5°, Kp.<sub>100</sub> 201°, Kp.<sub>760</sub> 275°; 3-Äthyl-4.6-di-tert.-butylphenol, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O, F. 80,5°, Kp.<sub>20</sub> 174°, Kp.<sub>100</sub> 218°, Kp.<sub>760</sub> 289°; 4-Äthyl-2.6-di-tert.-butylphenol, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O, F. 44°, Kp.<sub>20</sub> 154°, Kp.<sub>100</sub> 198°, Kp.<sub>760</sub> 272°; 4-Methyl-2.6-di-tert.-amylphenol, C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O, Kp.<sub>20</sub> 165°, Kp.<sub>100</sub> 210°, Kp.<sub>760</sub> 283°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,931, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4950; 2.4.6-Tri-tert.-butylphenol, C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O, F. 131°, Kp.<sub>20</sub> 158°, Kp.<sub>100</sub> 203°, Kp.<sub>760</sub> 278°, D.<sub>4</sub><sup>26-7</sup> 0,864. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 595—603. Juli 1944. Pittsburgh, Pa., Gulf Res. & Developm. Co.)

SCHÄFF. H 1060

J. W. Tooke, *Die Gewinnung von Cyclopentan aus einem natürlichen Benzin aus Oklahoma*. Durch fraktionierte Dest. der C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>—Fraktion (I) eines Bzn. erhält man Cyclopentan (II) in hoher Konzentration. Der II-Geh. der I beträgt 5,7%, der des natürlichen Bzn. 2,4%. (Ind. Engng. Chem., ind Edit. 35. 992—93. Sept. 1943. Bartlesville, Okla., Phillips Petroleum Co.)

WESLY. H 1810

K. T. Serijan, R. A. Spurr und L. C. Gibbons, *Das System Cyclopentan-Neohexan-Anilin*. Da techn. Cyclopentan von seiner einzigen Verunreinigung, Neohexan (2.2-Dimethylbutan), nicht durch fraktionierte Dest. getrennt werden kann, wurde die Möglichkeit der Extraktion mit Anilin genauer untersucht, das bereits anderweitig für ähnliche Zwecke benutzt wurde. Zu diesem Zweck wurden bei 25° u. 15° experimentell durch Titration bis zur Trübungsgrenze ermittelte u. aus D. u. n extrapolierte Werte zur Aufstellung zweier Dreistoff/Dreiecksdiagramme benutzt. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1763—64. Sept. 1946.)

TIEDEMANN. H 1810

H. Baggesgaard Rasmussen, *Laboratoriumsuntersuchungen über die Gewinnung von Nicotin aus Tabakpflanzen*. Aus bei 40—50° getrockneten, dann auf Luftfeuchtigkeit gebrachten Tabakblättern werden nach Pulvern, Sieben u. Alkalisieren mit Ca(OH)<sub>2</sub> oder NaOH-Lsg. mit Bzl. oder Bzn. etwa 90% des Nicotin (I)-Geh. bei 3tägigem Ausschütteln extrahiert. Der I-Geh. der Blätter erreicht sein Maximum bei beginnendem Welken; Entfernen der Seitentriebe u. Spitzen erhöht den %-Geh., Trocknen bei 100° setzt ihn um ca. 30%, Lufttrocknung nur um ca. (10% herab. Bei Extraktion mit W., mit u. ohne Zusatz von Ca(OH)<sub>2</sub>, werden im Auszug 4,2—4,6% Trockensubstanz, entsprechend ca. 22% der Blätter erhalten, mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5,7 bzw. 28,5%; vom I-Geh. werden mit W. 90—92%, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10%ig.) 93—95% gewonnen. In Gegenstromverss. mit 1%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden kontinuierlich mindestens 90% des I extrahiert, der fertige Auszug enthält etwa ebensoviel I wie der angewandte Tabak, etwa die Hälfte des W. kann daraus ohne Schädigung der Ausbeute (um mehr als 5%), Konsistenz u. Löslichkeit abgedampft werden. Bei Zusatz von Ca(OH)<sub>2</sub> sind die Verluste größer. (Akad. tekn. Vidensk., Beretn. 1944. 9—30.)

R. K. MÜLLER. H 3500

J. Balansard und P. Flandrin, *Untersuchungen über die Saponine*. 5. Mitt. *Rechtfertigung der angewandten Methode*. (4. vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 27. [1945.] 620.) Vff. besprechen das Fehlen eines generellen Verf. zur Darst. der Saponine. Es scheint so, als ob das Studium der Löslichkeit u. der Fällbarkeit in eine Sackgasse geführt hat. Vff. untersuchen die Eigg. der Saponine (I), mit Metallsalzen u. gewissen organ. Körpern Verb. einzugehen, wobei I ihre hämolyt. Eig. verlieren. Von den untersuchten Verb. eignet sich das Tannin (II) am besten u. Unterss. an den I von *Quillaja saponaria*, *Polygala senega*, *Aesculus hippocastanum*, *Guajacum officinales*, *Trigonella Foeniculum Graecum* u. *Ruscus aculeatus* haben gezeigt, daß ihre hämolyt. Eigg. durch die gebildete Verb. II—I aufgehoben wird. Die Bldg. dieses Komplexes erfolgt leicht in saurem Milieu u. bei Überschuß von II. Die Schnelligkeit der Rk. ist an die Konz. von I gebunden. Für die Konz. bis 1/2000 ist sie prakt. in 1—4 Std. beendet. Die Zerlegung des Komplexes II/I erfolgt durch eine gesätt. Neutralsalzlsg. (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in neutralem Milieu. Der Nd. wird mit einer großen Menge einer gesätt. Lsg. eines Neutralsalzes gewaschen. Die Meth. hat den Nachteil, daß sie sich nicht allein auf die I erstreckt. Die Ausbeute beträgt außerdem nur 45%. Es ist also kein rentables Verfahren. Es erlaubt aber, die I in einem besseren Reinheitsgrad zu isolieren. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 408—18. April/Juni 1946.)

BÖHM. H 3650

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

—, *Neue Farbstoffe, chemische Präparate und Musterkarten*. *Immedialleukoliv G* (I. G.) eignet sich zum Färben von Baumwolle, Leinen u. Kunstseide. Er empfiehlt sich als Grundlage für Grün- u. Modetöne. Da *Immedialolive G* ohne Na<sub>2</sub>S



gefärbt wird u. sehr gut egalisiert, benutzt man es mit besonderem Vorteil für Zellwolle u. zum Nachdecken der Celluloseanteile in Reißwolle. — Musterkarte 1881 der Gesellschaft für Chem. Industrie, Basel (Ciba) zeigt auf Zellwollgarn Ausfärbungen von *Cibanonfarbstoffen* im *Pigmentfärbverfahren*. (Melliand Textilber. 26. 20. Jan. 1945.)  
FRIEDEMANN. 7018

**F. Townend**, *Fehler in der Wollfärbung, ihre Vermeidung und Korrektur*. Es wird eine umfassende Übersicht über die zahlreichen Fehlermöglichkeiten in der Wollfärberei einerseits, sowie über das färber. Verh. verschied. geschädigter u. ausgerüsteter Wolle (Karbonisation, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bleiche, Alkalischäden, Schimmelbefall) andererseits gegeben. (J. Soc. Dyers Colourists 60. 144—48. Juni 1944.)  
H. G. FRÖHLICH. 7020

**A. R. Urquhart**, *Temperaturkontrolle im Hydrosulfit-Dämpfer*. Die üblicherweise in Dämpfern angebrachten Quecksilberthermometer erlauben keine exakte Temperaturkontrolle des Dämpfvorganges. Für Unters. des Temp.-Verlaufes der Fixierung von Küpenfarbstoffen im Dämpfer wurden Widerstandsthermometer bzw. Quecksilber-in-Stahl-Thermometer in den verschiedensten Positionen von Dämpfern angebracht u. unter einigermaßen übereinstimmenden Bedingungen während der Produktion Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabellen u. Diagrammen zusammengefaßt. In wesentlichen zeigt sich, daß an den verschied. Stellen des Dämpfers relativ große Temp.-Unterschiede auftreten, die je nach bedruckter Stoffqualität u. bedeckter Dessinfläche variieren. Ein Teil der auftretenden Wärme stammt von der Lsg. des Alkalihydroxyds (bei Verwendung von Pottasche liegen die Tempp. niedriger), ein Teil von der Zus. des Reduktionsmittels u. ein Teil von der Kondensation des Dampfes durch Absorption im bedruckten Material. Die Meßwerte zeigen, daß allg. die Temp. im Dämpfer oberhalb der optimalen liegt. Zuführung von überhitztem Dampf wirkt sich also ungünstig aus; besser ist Erzeugung von Dampf im Dämpfer selbst; der Dampf ist auch in diesem Falle schon knapp oberhalb der Fl.-Oberfläche trocken. Dampfzirkulation scheint kaum aufzutreten. Eine Ventilation am Ein- u. Austrittsende des Dämpfers, zur Abführung des heißesten Dampfes wird vorgeschlagen. Trotz der dadurch bedingten Temp.-Erhöhung wird die Verwendung von Alkalihydroxyd gegenüber Pottasche der Vorzug gegeben, um eine bessere Quellung u. damit Durchfärbung zu erreichen. Die innerhalb des Wochenintervalls u. innerhalb der Passage eines Stückes auftretenden Differenzen werden detailliert besprochen u. Wege für Verbesserungen gewiesen. (J. Textile Inst. 34. 103—24. Dez. 1943. Brit. Cotton Ind. Res. Assoc.)  
BERTSCH. 7022

**G. A. Fester und S. Lexow**, *Insektenfarbstoffe*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1942. I. 3258.) Vff. untersuchten die Färbungen einiger mit Insektenfarbstoffen gefärbten Stoffproben von südamerikan. Ureinwohnern u. identifizierten spektroskop. *Carminsäure*, *Purpurin* u. *Paracas-Farbstoff*. Die in der 1. Mitt. angegebenen spektroskop. Daten werden wie folgt berichtigt: Absorptionsmaxima der Farbstoffe von *Dactylopius* (D.) *coccus* u. *D. ceylonicus* 571, 528, 495 m $\mu$  (Carminsäure), von *D. tomentosus* 566, 526, 495 m $\mu$ . Für den unbekanntem Farbstoff von *Pedronia festeriana* (isoliert durch Extraktion mit sd. wss.-alkoh. HCl, aus Aceton Nadeln u. Prismen) wurde in alkal. Medium maximale Absorption ohne ausgeprägte Bande zwischen 500 u. 540 m $\mu$  beobachtet. Aus mit *Icerya purchasi* infiziertem *Spartium junceum* wurde ein braunroter Farbstoff mit einer Extinktion bei 520—530 m $\mu$  isoliert. (An. Soc. ci. argent. 135 (E. II). 89—96. Febr. 1943.)  
H.-E. TOUSSAINT. 7082

**Genevieve Reimann, Deane B. Judd und Harry J. Keegan**, *Spektrophotometrische und colorimetrische Bestimmung von Farben der TCCA Standard Color-Karten*. Die von der TCCA (Textile Color Card Association der USA) u. der Standard Color Card von Amerika aufgeführten 216 Farben wurden zusammen mit den 22 Farben der US Army Color Card durch grundlegende spektrophotometr. u. colorimetr. Verff. gemessen, u. diese Textilstandards mit dem American War Standards Z 44—1942 zur Best. u. Beschreibung von Farben zu vergleichen. Da mehr als die Hälfte dieser Textilstandards fluorescieren u. die bestehenden Spektrophotometer für die Beurteilung solcher Proben nicht geeignet sind, wurden erhebliche Verbesserungen bei quantitativen colorimetr. u. photometr. Vgl. mit den Munsell Color Standards vorgenommen. Als Anlage sind Munsell-Buch-Notierungen der TCCA Farb-Standards durch direkten visuellen Vgl. mit den Farbreihen des Munsell Book of Color angegeben. (J. Res. nat. Bur. Standards 36. 209—47. März 1946. Washington, Nat. Bureau of Standards.)  
SCHLÄGER. 7086

**Louis Koch, Robert F. Milligan und Samuel Zuckerman**, *Identifizierung einiger wichtiger unsulfonierter Azo-2-naphtholfarbstoffe*. 1 g der durch Umlösen gereinigten Farbstoffe wird in dem App. von CHERONIS in mit HCl angesäuertem Dioxan mit  $H_2$  an Pt bei 80—90° gespalten (s. Vorschrift). Nach Zusatz von wss. 5%ig. Na-Acetatlg. werden 2-Naphthol (I) u. entstandene prim. Amine mit Ae. ausgezogen. Die wss. Schicht enthält prim. Polyamine, die mit Benzoylchlorid u. NaOH als Benzoylderivv. abgeschieden u. umgelöst werden. Aus der Ae.-Schicht wird I mit NaOH u. W. u. prim. Monamine mit HCl u. W. ausgeschüttelt, ebenfalls benzozyliert u. gereinigt. — Tabelle mit 32 Farbstoffen, ihren F. u. den der Benzoylderivv. der durch spaltende Red. entstehenden Amine. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 755—56. Dez. 1944. Brooklyn, N. Y., H. Kohnstamm Res. Labors.)

BLUMRICH. 7086

## XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

**A. W. Kleinsmith und H. R. Kraybill**, *Trocknende Öle aus flüssigen Fetten. Fraktionierung durch Lösungsmittelextraktionen*. Hinweise an Hand der Literatur auf die bisher beschrittenen beiden Wege zur Gewinnung trocknender Öle aus nicht-trocknenden Prodd.: a) durch Chlorierung u. Dehalogenisierung bzw. durch Dehydratisierung von Ölen, b) durch Fraktionierung von natürlichen Ölen in stärker u. schwächer ungesätt. Fraktionen mittels fraktionierter Kristallisation bzw. fraktionierter Extraktion; eigene Verss. mit Soja-, Lein-, Baumwollsaat-, Maiskeimöl, die analyt. in üblicher Weise charakterisiert werden (JZ. (WJIs), Refraktion, Geh. an gesätt. Fettsäuren (BERTRAM), Rhodanzahl, vollgesätt. Glyceride (Meth. HILDITCH) usw.); Ermittlung des Trockenvermögens nach der Glasplattenmethode. Sojaöl wird durch Behandlung mit Methanol in Fraktionen verschied. Sättigungsgrades u. damit verschied. Zus. u. verschied. Trockenzeit zerlegt; die 3 anderen Öle sind auf diese Weise ebenfalls fraktionierbar. Von den weiterhin geprüften Lösungsmm. (niedere aliphat. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Nitrile, Ester u. Nitroverb.) erweisen sich als bes. geeignet Nitroäthan, Acetonitril, Methylformiat, Furfurol, nicht aber 1- bzw. 2-Propanol. Aus den tabellar. mitgeteilten Befunden wird abgeleitet, daß aus Sojaöl durch Fraktionierung aus Lsg. eine für Trockenzwecke geeignete Fraktion gewinnbar ist; die hinterbleibende Fraktion ist weniger ungesätt., weniger autoxydationsanfällig u. für menschliche Nahrungszwecke gegenüber dem ursprünglichen Sojaöl besser geeignet. Bei der beschriebenen Fraktionierung des Öles erfolgt auch eine Fraktionierung des Unverseifbaren, das zu wesentlichen Anteilen in die stärker ungesätt. Fraktion übergeht. Es wird kein Anhaltspunkt für die Ggw. von dreifach gesätt. Glyceriden in Sojaöl erhalten. Die Sojaölfettsäuren sind auf die Glyceride weder nach der Regel von der wahren „random distribution“ noch nach der wahren „even distribution“ verteilt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 674—76. Juni 1943. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Agric. Exp. Station.)

TÄUFEL. 7096

**D. C. Lichtenwalner, H. E. Adams und P. O. Powers**, *Monoschichten von oxydiertem und erhitztem Leinöl*. Leinöl, das sich als monomol. Film auf W. ausbreitet, enthält einen hohen Prozentsatz an ungesätt. Säuren, weshalb es sich in diesem Zustand leicht oxydieren läßt. Die Filmeigg. solcher Filme wurden untersucht, wozu Filmdruck/Flächen-Kurven von erhitzten u. oxydierten Filmen aufgenommen wurden. Diese Kurven bestehen stets aus 3 Abschnitten: 1. Bei niedrigen Drucken sind die Filme in expandiertem Zustand, 2. bei etwas höheren tritt ein scharfer Knick in den Kurven auf u. sie verlaufen fast parallel zur Flächenachse, um dann 3. wieder stark abzufallen u. so einen kondensierten Zustand anzuzeigen. Im ersten Falle liegen die einzelnen Glyceridmoll. des Leinöls flach auf der W.-Oberfläche, die Carboxylgruppen sind die hauptsächlichsten Anziehungspunkte zwischen Öl u. Wasser. Aber auch die Doppelbindungen in den ungesättigten Säuren werden von W. angezogen, was ein Ausbreiten der einzelnen Moll. zur Folge hat, wodurch sie eine größere Fläche einnehmen. Durch Aufnahme von  $O_2$  wird diese Anziehung noch vergrößert, was eine weitere Verflachung der Moll. bedeutet. Die maximale Fläche von 167  $A^2$  wird nach Addition von 3 O-Atomen pro Glyceridmoll. erreicht. Polymerisation hat wenig Einfl. auf obige Kurven, folglich ist es unmöglich, die Polymerisation, die bei der Oxydation der Monofilme stattfindet, auszuschalten. (J. physic. Chem. 49. 511—19. Nov. 1945. Lancaster, Pa., Armstrong Cork Comp.)

JÄGER. 7096



**Paul J. Denis**, *Über das Ricinusöl*. Ausführliche technolog. Abhandlung über das Ricinusöl (I) mit folgenden Einzelheiten. Herkunft u. Gewinnung von I (Druck-u. Extraktionsverf., verschied. Qualitäten, Abfallprodd.), physikal. u. chem. Eig. (techn. Analysen, Löslichkeit), chem. Zus., Anwendungsgebiete (Lack- u. Anstrichmittelindustrie, Leder- u. Textilverarbeitung, Pharmacie, Seifen- u. Parfümherst., Schmiermittel). Eingehender werden die verschied. Abarten von I behandelt, *Sulforicinate*, durch Veresterung u./oder Sulfonierung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter verschied. Bedingungen, evtl. mit Zusatz tert. organ. Basen, erhalten, dienen als Emulgatoren oder Beizen in der Textilindustrie u. Anstrichtechnik. *Geblassene Öle* bilden sich unter O<sub>2</sub>-Aufnahme u. Veränderung von spezif. Gew., Viscosität, Acetyl- u. S.Z., Verwendung wie das unbehandelte I. *Dehydratisiertes Öl*, erhalten durch längeres Erhitzen von I, zeigt durch Ausbildg. mehrerer z. T. konjugierter Doppelbindungen (Trienole) bes. wertvolle technolog. Eig. (vgl. Holzöl). (Chim. Peintures 8. 11—17. Jan. 1945.)

SCHULENBURG. 7096

**Paul J. Denis**, *Über das Ricinusöl*. (Vgl. vorst. Ref.) Das durch ca. 10std. Erhitzen von Ricinusöl auf ca. 280° erhaltene *dehydratisierte Öl* (I) ist infolge seiner bes. technolog. Eig. konkurrenzfähig mit den Spitzenprodd. der Lackölinindustrie (Holz- u. Oiticicaöl). In konstanter Qualität herstellbar, erreicht es die W.-, Wetter-, Alkali- u. Säurefestigkeit, den Glanz u. die Haltbarkeit von Holzölanstrichen, ohne zu kräuseln, zu vergilben oder stumpf zu werden. Mit Natur- u. Kunstharzen verträglich I besser als Holzöl, in der Mischung mit diesem addieren sich die Eig. beider. In Mischung mit Leinöl u. Pigmenten (TiO<sub>2</sub>) gibt es dauerhafte, glänzende Anstiche; Einbrennlacken u. Emails verleiht es erhöhte Geschmeidigkeit. Die Trocknung erfolgt langsam unter geringer O<sub>2</sub>-Aufnahme. Durch „Blasen“ von I entstehen neue Typen, die beim Erhitzen mit Harzen nicht nachdunkeln. (Chim. Peintures 8. 85—86. März 1945.)

SCHULENBURG. 7096

—, *Po-Yok-Früchte von Sierra Leone*. Ähnliche Eig. wie Oiticicaöl besitzt das Öl der Fruchtkerne des Po-yok-Baums (Africana elaeo sperma), von dem 2 untersuchte Proben folgende Konstanten aufwiesen: D.<sup>15.5</sup> 0,9619 u. 0,9593, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5160 u. 1,5175, SZ. 2,9 u. 7,8, VZ. 189,9 u. 191,5, JZ. (WJJS, 1 Std.) 148,2, u. 150,1, Unverseifbares 0,8 u. 0,7, Hitzetest (Min. bei 290°) 22<sup>1</sup>/<sub>4</sub> u. 18<sup>1</sup>/<sub>4</sub>, Farbe (Tintometer) rot 1,7 u. 3,7, gelb 1,6 u. 30. Die zweite Probe wurde auf lacktechn. Eignung geprüft. Ölfilm auf Glas zeigte Antrocknung in 24 Std., Durchtrocknung nach 10 Tagen; mit 0,1% Co (als Naphthenat) trocknete das Öl in 24 Std. runzelig auf. Bei 30 Min. Erhitzen auf 220—240° resultierte helles Standöl von 8 Poises Viscosität. Das Öl war verträglich mit den meisten Natur- u. Kunstharzen. 2:1 Lacke mit Kolophonium, reinem u. modifiziertem Phenolharz trockneten viel rascher als entsprechende Leinöllacke, aber erforderten 10—25% mehr Zeit als Holzöllacke. In Wasserfestigkeit u. Alkalibeständigkeit liegen die Lacke zwischen denen mit Holzöl u. Leinöl. (Bull. Imp. Inst. 40. 99—103. April/Juni. 1942.)

SCHEIFELE. 7096

**R. S. Morrell, T. R. Bolam, W. R. Davis, S. Marks, E. O. Phillips und W. S. Sim**, *Die Autoxydation trocknender Öle*. (Vgl. C. 1944. I. 812.) Die von FARMER (C. 1943. II. 816.) kritisierte Ketolbildg. beschränkt sich auf die Oxydation der nahen Doppelbindung u. bleibt der Peroxydbildg. untergeordnet. Peroxyde in den Oxynen trocknender Öle werden zweckmäßig nach der Meth. von LEA bestimmt. JZZ. sind für die Best. des Ungesättigtheitsgrades der Oxydationsprodd. trocknender Öle unzuverlässig. Eingehende Diskussion. (Trans. Faraday Soc. 38. 362—72. Aug. 1942.)

SCHEIFELE. 7096

**K. van Lerberghe**, *Kunstharze für die Anstrichmittel- und Firnissherstellung*. Übersicht über Eig. u. Anwendung von Carbonsäure- (Phthal- u. Maleinsäure-), Phenol-, Harnstoff-Formaldehyd- u. Vinyl-Harzen zur Herst. von Anstrichmitteln u. Firnissen. (Techn.-wetensch. Tijdschr. 13. 203—05. Aug. 1944. N. V. Union Chim. Belge, Toepassingslaboor. voor verf, vernis en plast. material.)

WESLY. 7096

**N. W. Gillmann**, *Die Bewertung der Lösungsmittel*. Als Proben für die Bewertung von KW-stoffen als Lösungsm. für bestimmte Zwecke dienen 4 Verf., die unter den ihrer Verwendung entsprechenden Bedingungen ausgeführt werden: 1. Best. des Nitrocellulose (I)-Verdünnungsverhältnisses (Lösungsm. für I-Lacke); 2. Best. der Viscosität der betreffenden Lsg. in verschied. Konz. (die zu Anstrichen, zum Besprühen oder Tauchen dienen). 3. Best. des Kauri-Butanol-Wertes (Lösungsvermögen für Harze); 4. Best. der Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsm. vor u. nach Auflsg. des damit zu verwendenden Stoffes. Bei allen diesen Proben erweisen sich arom. besser als hydroaromat., diese besser als Paraffin-KW-stoffe. 5 weitere Bestimmungen physikal. Größen dienen als Kontrollwerte: 1. Extraktion

der Aromaten mit 98 %ig.  $H_2SO_4$ ; 2. D., bei gleichem Kp. am höchsten für Aromaten; am niedrigsten für Paraffine, steigend mit dem Mol.-Gew.; 3. Destillationsgrenzen. 4. Entzündungstemp.; 5. Anilinpunkt (für Paraffin  $> 69^\circ$ , für Aromaten nicht bestimmbar) u. Mischanilinpunkt, bei dem für aromatenreiche KW-stoffe ein Verdünnungsmittel von Anilinpunkt  $60^\circ$  mit dem zu prüfenden Lösungsm. gemischt u. dann an der Mischung die n. Best. ausgeführt wird. (Soc. chem. Ind. Victoria [Proc.] 41. 336—41. Juni/Aug. 1941. Shell Co. of Australia, Ltd.) METZNER. 7100

**Waldemar Raoul**, *Die Verwendung von Citrusöl-Terpenen als Lösungsmittel*. Deterpenitierung des Citrus-, bes. Orangen-, Öls verbessert dessen Haltbarkeit u. liefert ein Prod., das zu ungefähr 80 % bei  $175—176^\circ$  siedet u. reich an Limonen ist. Seine Konstanten (Tabellen) weichen von denen des Terpentin nach GARDNER ab, es hat aber prakt. gleiche Lösungswrkg. u. kann auf Grund seines Verh. bei der Trocknung, Festigkeit u. Glanz der Filme u. seines Lösungsvermögens für Harze u. Wachse (im Vgl. mit Terpentin untersucht) in der Lack- u. Farbenind. Brasiliens ersteres ersetzen. Konstanten für unfraktionierte Citrusterpene bzw. Fraktion  $175—176^\circ$ ;  $D_{15}^{15}$ , 0,8460—0,8512 (0,847—0,8486),  $n_D^{20}$ , 1,4709—1,4717 (1,4712 bis 1,4714),  $[\alpha]_D + 97,44$  bis  $+ 99^\circ$  (98,8—99,9°), Verdunstungszeit 60, Flammpunkt  $55^\circ C$ , Rückstand bei  $100^\circ$  0,17 %, Rückstand nach Polymerisation mit  $H_2SO_4$  5 %. (Minist. Trabalho Ind. Commerce., Inst. nac. Technol. 1943. 1—21. Rio de Janeiro.) v. DECHEND. 7100

**Maurice Copisarow**, *Die Verschmutzung der Schiffe*. Hinweis auf die Bedeutung der  $CaCO_3$ -Ablagerung an der Schiffswand für die Bldg. von Nährböden für Kleintierlebewesen durch Planktonadsorption, wodurch z. B. die schnelle Inaktivierung antisep. Anstriche, die Selbstreinigung in Häfen mit sehr weichem Wasser u. a. erklärt werden kann. Vorschlag durch Zeolit- oder Permutitzusätze zum Anstrich die Ablagerung von koll.  $CaCO_3$  zu verhindern. 6 Literaturstellen. (Chem. and Ind. 1944. 398. 18/11.) ECKHARD. 7106

**G. H. Young und W. K. Schneider**, *Schwermetallverbindungen als Giftstoffe*. Schwermetallverb. wurden in anwuchsverhindernden Schiffsbodenfarben (Antifouling) angewendet u. die Proben in Daytona Beach, Florida, dem Seewasser ausgesetzt. Resultate: Nur Farben mit hoher Konz. an Cu-Metall erwiesen sich als wirksam. Es sind mindestens 6 lbs. Cu/Gall. erforderlich, um eine hochwirksame Antifoulingfarbe herzustellen. Von organ. Verb. dürften nur solche als Gifte wirken, die Cu-Ionen abgeben. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 436—38. April 1943.) SCHEIFELE. 7106

**G. H. Young, W. K. Schneider und G. W. Seagren**, *Antifoulingfarben. Einfluß von inertem Pigment auf die anwuchsverhindernde Wirkung*. (Vgl. C. 1946. II. 1287.) Mit wechselnden Mengen von Cu-Pulver, Schwerspat u. Cu + Schwerspat pigmentierte 6 Gall.-Holzöl-Cumaronharz-Lacke wurden auf gesandstrahlten Stahltafeln, die mit zweimaligem antikorrosivem Chromat-Phenolharzgrund gestrichen waren, zweimal aufgestrichen u. 6 Mon. in Daytona Beach, Fla., exponiert. Resultate: Mit steigendem Cu-Geh. nahm die anwuchsverhindernde Wrkg. zu, die bei gleichzeitiger Mitverwendung von Schwerspat noch gesteigert wurde. Auf Grund dieser Beobachtungen wird der wahrscheinliche Mechanismus der anwuchsverhindernden Wrkg. erörtert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 1130—32. Dez. 1944. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.) SCHEIFELE. 7106

**S. E. Beck**, *Dauerhaftigkeit von nichtglänzenden Emailacken. Einfluß des Bindemittels*. Für die Verss. wurden zwei Hauptklassen von Bindemitteln, ölmodifizierte, sowie öl- u. harzmodifizierte Alkyde, verwendet. Diese wurden einem glanzlosen, olivfarbenen Emailack zugesetzt u. die mit diesem Lack überzogenen Proben 1 Jahr lang der Atmosphäre von Baltimore ausgesetzt. In einer Tabelle sind die Ergebnisse von 79 Verss. zusammengestellt. Tungöl eignet sich z. B. nicht für ölmodifizierte Alkydharze. Phenolharze verringern die Dauerhaftigkeit der damit versetzten Emailüberzüge. Setzt man sie Alkydharzen zu, so beeinflußt das Gemisch die Dauerhaftigkeit des Lacküberzuges nicht. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 157—58. Febr. 1944.) MARKHOFF. 7106

**J. C. Cowan und H. M. Teeter**, *Salze dimerer Rückstandsfettsäuren, eine neue Klasse von Harzsubstanzen*. Bes. die Zn-, Ca-, Mg-Salze von Rückstandsfettsäuren besitzen harzige Eigg. u. sind zur Bldg. von Fasern, Filmen u. viscosen Lsgg. fähig. Diese Eigg. dürften auf Ionenassoziation divalenter Anionen u. Kationen zu langen Ketten beruhen. Viscosimetr. Mol.-Gew. von etwa 15000 in 10 %ig. Pyridinlsg. wurden ermittelt. Die Salze eignen sich als Schnellackersatz sowie als Lacke, die mit



solchen aus Zn-Resinat u. Harzester vergleichbar sind. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 148—52. Febr. 1944. Peoria, Ill., U. S. Dep. of Agric., Northern Regional Res. Labor.) SCHEIFELE. 7106

H. C. Evans, D. W. Young und R. L. Holmes, *Asphalt-Polybuten-Anstrichfarben*. 70 Asphalt-Polybuten-Kompositionen mit u. ohne Füllstoffe wurden n. u. Kurzbewitterung unterzogen. Resultate: Polybuten vermindert oder verhindert Krokodilnarbenbildg., Rißbildg. u. Oberflächenerhärtung bei Asphaltfarben u. erhöht deren Lebensdauer. Es genügten schon weniger als 10% Polybuten (Mol.-Gew. 6—15000), um bei oxydierten u. geblasenen Asphalten diese Wrkg. zu erzielen. Bei Verwendung von Lösungsm. mit hohem Aromatengeh. ergaben die Farben besser aussehende u. wetterfestere Filme als mit paraffin. Lösungsmitteln. Oxydierte Asphalte verhielten sich günstiger als dampfbehandelte, wenn kein Füllstoff zugesetzt wurde; bei Füllstoffzusatz war das Verh. umgekehrt. Im allg. ging die Verbesserung dem Polybutengeh. proportional, wobei hochmol. Polybuten die besseren Filme ergab. Bei Zusatz von über 10% Polybuten blieben die Filme entweder klebrig oder sie waren zu viscos. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 481—88. April 1943.) SCHEIFELE. 7106

John K. Wise, *Mit Wasser verdünnte Harnstoff-Formaldehyd-Anstrichfarben. Einfluß gewisser Pigmente auf die Harzaushärtung*. Kalthärtende Harnstoff-Formaldehydharze geben in wss. Dispersion Filme von guter Waschbarkeit. Damit die Aushärtung nicht gehemmt wird, sind Pigmente u. Füllstoffe nach einer geeigneten Prüfmeth. auszuwählen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 144—47. Febr. 1944. Chicago, Ill., U. S. Gypsum Co.) SCHEIFELE. 7106

Henry Fleming Payne, *Der „Dip Coater“*. Ein Gerät zum Herstellen gleichmäßiger Filme nach dem Tauchverfahren. Filme von Lacken u. Massen (Emaillen usw.) werden durch Herausziehen von Probestreifen aus Lsgg. oder Suspensionen mit der beschriebenen, durch einen Elektromotor angetriebenen Vorr. u. Auftrocknen hergestellt. Ihre Dicke erwies sich nur als gleichmäßig, wenn die Hubgeschwindigkeit genügend klein gehalten wurde (meist 2 bis 4 in./Min.), u. kann durch verschied. Zus. u. bes. Viscosität des Tauchmediums variiert werden. Schlecht fließende Medien sind für das Tauchverf. ungeeignet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 48—56. Jan. 1943. Stamford, Conn., Amer. Cyanamid Co.) BLUMRICH. 7106

Santi Ranjan Palit, *Physikalische Chemie von Natur-Harzlösungen*. 2. Mitt. *Natur von Harzlösungen in organischen Lösungsmitteln*. (Indian Lac Res. Inst., Bull. 1940. Nr. 41. 1—7. — C. 1941. II. 1799.) BARZ. 7140

Santi Ranjan Palit, *Physikalische Chemie von Naturharzlösungen*. 3. Mitt. *Viscosität von Schellacklösungen in gemischten Lösungsmitteln*. (Indian Lac Res. Inst., Bull. 1940. Nr. 44. 663—74. — C. 1942. I. 1816.) BARZ. 7140

Santi Ranjan Palit, *Physikalische Chemie von Naturharzlösungen*. 6. Mitt. *Über die Beziehungen zwischen Fällung und Gelbildung von Harzen*. (Indian Lac Res. Inst., Bull. 1943. Nr. 52. 1—4. Namkum, Ranchi, Indian Lac Res. Inst. — C. 1943. II. 1592.) BARZ. 7140

Santi Ranjan Palit, *Eine neue Methode zur Herstellung von Hydrosolen des Schellacks und anderer Naturharze und deren Eigenschaften*. (Indian Lac Res. Inst., Bull. 1940. Nr. 40. 1—5. — C. 1941. II. 270.) BARZ. 7140

L. McCulloch, *Die umkehrbare Härtung von gelagertem Schellack*. Schellack (I) läßt sich am besten in einer trockenen Atmosphäre lagern, ohne zu erhärten. Trockener I kann unmittelbar vor dem Gebrauch durch Zusatz von W. in den gewünschten Zustand zurückversetzt werden. Bei Temp. unter 150° zeigt trockener oder feuchter I einen gelartigen Zustand. Bei höheren Temp. verhindert W. die Gelbildg.; diese ist bei ca. 150—165° umkehrbar. Da W. die Gelbildg. bei Zimmertemp. beschleunigt u. bei höheren Temp. verzögert oder verhindert, muß es bei mittleren Temp. (anscheinend bei 40—70°) ohne Einfl. sein. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 825—26. Juli 1943. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse, Res. Labor.)

WESLY. 7140

—, *Harz von Euphorbia tirucalli aus Südafrika*. Euphorbia tirucalli liefert als Beiprod. von Kautschuk ein Harz, das in der Paint Res. Sta. näher untersucht wurde. Es war aus dem Latex durch Extraktion mit Sprit abgetrennt. Kennwerte: Gewichtsverlust bei 100° im Vakuum 5,8%, Asche 0,6, SZ. 6,3, VZ. 45,1, F. 51°, fast völlig lösl. in Bzl., Chlf., Ae., Terpentinöl, teilweise lösl. in Aceton u. 95%ig. Alkohol. Aus A. u. Terpentinöls. ließen sich ziemlich glänzende, aber bald matt werdende Filme erzielen. Aus Leinöl schied sich das Harz als krist. M. aus. Bei Mit-

verwendung von magerem Öllack (gold size), viel Trockenstoff u. Verdünnungsmittel konnte die Ausscheidung aus Leinöl vermieden werden. Solche Lacke ergaben glänzende Filme, die aber in der Härte Kopallacken nachstehen. Die Filmgeschmeidigkeit war günstig. Wegen geringer Trockenfähigkeit werden Lacke aus diesem Harz u. Leinöl zweckmäßig als Ofenlacke angewendet. Die Wetterbeständigkeit war gut. Weißfarbenaufträge zeigten kein Kreiden, was teilweise auf die weiche Beschaffenheit der unteren Filmlagen zurückzuführen sein kann. Beschränkte Verwendung des Harzes in Linoleum, Wachstum u. evtl. als Papierlein. (Bull. Imp. Inst. 42. 1—13. Jan./März. 1944.)

SCHEIFELE. 7140

**José Luiz Rangel, Angico-Kautschuk.** Der von Bäumen einiger Leguminosens-Mimosaceen-Arten ausgeschiedene brasilian. Angico-Kautschuk (I), vorerst unsortiert gehandelt, ist als Gummi arabicum einzuordnen. Die untersuchte Probe enthält 14% Feuchtigkeit, 4,25% W.-Unlös., 81,7% W.-Lösliches, 1,2% Asche u. hat SZ. 5. Das W.-Lösliche (tiefgefärbte wss. Lsgg., Messung mit Lovibond-Tintometer,  $[\alpha]_D + 19,0^\circ$ ) enthält 76,83% Arabin (das bei saurer Hydrolyse Galactose u. Arabinose liefert), 3,45% Tannin u. a. organ. Substanz u. 1,16% Mineralsalze. I gibt Fällungen mit A., NH<sub>4</sub>-Oxalat u. HgCl<sub>2</sub>, Trübung mit neutralem u. bas. Pb-Acetat sowie Gerbsäure u. Farbrkk. mit Guajactinktur. Zur Verbesserung von I wird das Zusammenbacken durch Trocknen verringert; Verss. zur Aufhellung der wss. Lsg. mittels bleichender Zusätze (SO<sub>2</sub>, Bleicherde u. a.) waren erfolglos, solche mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> besser, aber nicht von dauernder Wrkg. u. zu teuer. Techn. Verwendung als Leim in Form wss. durch Formol konservierter Lsgg. mit Riechstoffzusatz (nicht für Papier auf Metall), zur Behandlung von Kunstseide, in pharmaz. Prodd. als Schutzkolloid u. Emulgiermittel u. im Offsetdruck. (Minist. Trabalho Ind. Commec., Inst. nac. Technol. 1943. 1—29. Rio de Janeiro, Divisão de Ind. Quím. org.)

V. DECHEND. 7140

—, *Xanthorrhoea-Harz.* Von den 14 Xanthorrhoea species (grass trees) liefern Acaroidharz (yacca gum, gum accroides, blackboy gum) (I) hauptsächlich X. hastilis, X. arborea, X. australis, X. tateana, X. preisii. In Mischung mit Manila-kopal, Schellack usw. wird I in Spirituslacken für Metalle, Holzpolituren u. dgl. vorwiegend in Deutschland verwendet. Untersucht wurden Zus. u. Eigg. von gelbem u. rotem I: Feuchtigkeit 3,0 bzw. 3,5%, Asche 1,3 bzw. 0,24%, A.-unlös. 13—14 bzw. 4%, Ae.-unlös. 23 bzw. 16%, F. (Capillarrohr) 97 bzw. 110%. Rotes I ergab folgende Zus.: p-Cumarsäure 0,5%, p-Cumarsäure gebunden 1,5, Styracin 0,1, Aldehyde 0,1, komplexe Phenolkörper im Rückstand. Ferner wurde I mit Pottasche geschmolzen, mit HNO<sub>3</sub> u. Oxydationsmitteln behandelt, im Druckrohr erhitzt u. der destruktiven Dest. unterworfen. 16 Literaturzitate. (Bull. Imp. Inst. 42. 74—82. April/Juni 1944. Australien, Council for Scient. Ind. Res.)

SCHEIFELE. 7140

**Benjamin L. Davis und Elmer E. Fleck, l-Pimarsäuregehalt von Harzbalsamen der Longleaf- und Slash-Kiefer.** Harzbalsam von Slash-Kiefer enthält 7—10% weniger l-Pimarsäure als bei Longleaf-Kiefer. Bei Reizung mit 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewonnener Harzbalsam unterschied sich nicht wesentlich von dem nach der üblichen Meth. gewonnenen Balsam. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 171—72. Febr. 1943. Washington, D. C., U. S. Dep. of Agric., Naval Stores Res. Div., Bur. of Agric. Chem. & Engineering.)

SCHEIFELE. 7140

**Irvin Baker und George Martin, Bestimmung des spezifischen Gewichtes trockener Farbpigmente.** Bei der Meth. wird ein Meßglas mit Aufhänger u. Glasrührer unter Kerosin (I) gewogen, dann darin das Pigment in Luft eingewogen, mit I aufgefüllt u. die Luft durch Erhitzen unter Rühren bei 65—70° im I-Bad u. durch Zentrifugieren bei 2000 U/Min. in 1/2 Std. verdrängt u. dann unter I gewogen. Die D. ist dann: Pigmentgewicht in Luft · D. I/Pigmentgewicht in Luft — Pigmentgewicht in I. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 279. 15/4. 1943. Portsmouth, Va., Norfolk Navy Yard, Chem. Labor.)

H. BECKER. 7152

**Francis B. Robinson, Bestimmung des Pigmentgehaltes in „Carbon-black“- und Eisenblau-Anstrichfarben.** Zur Best. des Pigment-Geh. von Anstrichfarben werden zwei Methoden vorgeschlagen, die darauf beruhen, daß die feinkörnigen Pigmente auf Trägersubstanzen wie Nitrocellulose oder K-Phthalat niedergeschlagen u. auf diese Weise in eine filtrierbare oder zentrifugierbare Form gebracht werden. Die Öle, Firnisse oder anderen Farbstoffträger werden durch geeignete Lösungsm. ausgewaschen, die zurückbleibenden Pigmente werden gewogen. Bei Verwendung von Nitrocellulose als Flockungsmittel werden gewogene Mengen einer 20%ig. Lsg. von Nitrocellulose in Essigester benutzt. Die bekannte Menge Nitrocellulose wird von



der Pigmentauswaage abgezogen. Bei der Phthalat-Meth. wird das Pigment durch K-Phthalat ausgeflockt, das seinerseits erst durch Verseifung von schon vorhandenem oder zugesetztem Glycerolphthalat mittels 0,6 n alkoh. KOH in dem inerten Lösungsm. erzeugt wird. Nach der Filtration des Nd. u. Auswaschen des ursprünglichen Farbstoffträgers wird das K-Phthalat mit W. herausgelöst u. nur das reine Pigment zur Wägung gebracht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 364—65. 21/6. 1944. Reading, Pa., Glidden Comp.) PAVEL. 7152

M. Carrière, *Jodzahlen geblasener Öle*. Vf. bestimmte die Jodzahlen von 2 geblasenen Leinölen nach den Methoden von WIJS, HANUS u. ROSEMUND. Übereinstimmend wurde festgestellt, daß bei gleicher Einwirkungsdauer des Reagenses die JZ. bei den verschied. Methoden verschied. ausfällt, daß die Höhe der JZ. stark abhängig ist von der Dauer der Einw. der J-Lsg. u. von der angewandten J-Menge. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 10. 415. Sept./Okt. 1943.) GRIMME. 7154

R. J. DeGray und E. P. Rittershausen, *Colorimetrische Bestimmung von Kobalt*. Es wird eine modifizierte Meth. der Co-Best. mittels  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in schnell-trocknenden Farblacken (paint driers) beschrieben, die die störende Abhängigkeit der Farbtintensität von der Art u. Konz. der anwesenden Salze vermeidet: Die Probe soll 0,5—4,0 mg Co enthalten; falls die entstehende Färbung zu intensiv ist, kann mit dem Blindansatz verd. werden. Prakt. stören alle anderen Kationen. Wenn Co allein zu analysieren ist, erhält man durch Extraktion mit 6 n HCl eine Lsg., zu der 6 ml 9 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzugegeben werden. Durch Eindampfen der Lsg. bis zur Rauchtentw. werden flüchtige Anionen entfernt. Darauf wird abgekühlt, verd. u. alles in einen 100 ml Meßkolben übergeführt. Die Säure wird nun mit 25%ig.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. gegen Lackmus neutralisiert u. mit 3,6 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  leicht angesäuert. Um das Ausfallen von  $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  zu verhindern, wird auf 50—60 ml verdünnt, 10 ml 1%ig.  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lsg. u. 20 ml 15 n  $\text{NH}_4\text{OH}$  hinzugefügt u. mit W. bis zur Marke aufgefüllt. Die entstehende Farblsg. kann sogleich gegen einen Blindansatz bei 5200 Å colorimetriert werden. Die Genauigkeit beträgt 0,06 mg Co. Die Konz.-Abhängigkeit der Extinktion ist streng linear. Es wird gezeigt, daß mäßige Abweichungen der Reagens-Konz. von den Sollwerten keinen Einfl. auf das Analyseergebnis haben, ein Vorteil für Routineanalysen, da alle Mengen — mit Ausnahme der  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lsg. — roh abgemessen werden können. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 858—59. 15/11. 1942. New York, N. Y., Socony-Vacuum Oil Co., Inc.) SCHÖTTLER. 7158

Elmer E. Fleck und Samuel Palkin, *Gehalt an l-Pimarsäure in Kiefernharz*. Verbesserte Methoden ihrer Bestimmung. Es werden zwei Verff. zur Best. von l-Pimarsäure (I) in Kiefernharz beschrieben. Hierbei wird durch Versetzen einer Lsg. des Harzes in n-Pentan mit einer Lsg. Maleinsäureanhydrid (II) in Aceton eine Dien-Rk. durchgeführt, wonach entweder das überschüssige II mit W. extrahiert u. acidimetr. zurücktitriert, oder das entstandene in n-Pentan unlösl. Rk.-Prod. von I u. II nach Trocknen bei 100° gravimetr. best. werden kann. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 146—47. 15/2. 1942. Washington, D. C., Bureau of Agric. Chem. and Engng., U. S. Dep. of Agric.) MOISAR. 7160

## XIb. Plaste (Kunsthharze. Plastische Massen).

Marcel Sans, *Polymerisation in wässriger Dispersion*. Das Monomere soll frei von HCl, Mono-, Divinylacetylen,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , Ölen u. Chlorkohlenstoffverbb. sein. Temp.-Steigerung gibt Polymere mit fallendem Mol.-Gew. u. geringwertigeren mechan. Eigenschaften. In alkal. Medium, das aber für verseifbare Monomere nicht verwendet werden kann, dienen Seifen höherer gesätt. u. ungesätt. Fettsäuren, Alkalisalze aromatischer Sulfonsäuren, Salze von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Ethern von höheren Fettalkoholen als Dispergiermittel, in saurem Medium Salze von höheren Aminen der Fettreihe, von am N substituierten Diaminen oder Diamiden, von quaternären  $\text{NH}_4$ -Gasen, von Sulfoniumbasen, ferner an N oder C substituierte Betaine, Additionsprod. prim. Amine mit langer Kette, Additionsverbb. von Äthylenoxyd an Amine, Alkohole, Phenole. Für die Perl- oder Kornpolymerisation, bei der also die Polymeren in entsprechender Form u. nicht als Emulsion anfallen, verwendet man statt der Emulgiermittel auch Elektrolytsgg., Schutzkolloide, wasserlösl. Polyvinylalkohol, wss. Suspensionen von indifferenten Pulvern. Wasserlösl. Schutzkolloide vermeidet man, da sie schlecht zu entfernen sind u. das Fertigprod. mehr oder weniger hygroskop. machen. Sie sind angebracht, wo man das trockene Harz

erneut in W. dispergieren will. Einige Emulgiermittel tragen endständige Doppelbindung wie Vinylsulfonsäure, Undecylensäure oder -amin. Stärke, die als Emulgiermittel dient, wird durch Zymase wie Pankreatin nach der Polymerisation zerstört. Als Katalysatoren dienen Licht, Wärme, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, Peroxyde, mineral. Persalze, BF<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. deren Mischungen, z. B. dient Benzoylperoxyd + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zur Polymerisation von Acryl- u. Methacrylsäureestern. Die Katalysatoren machen die Polymeren unstabil, z. B. hygroskop., u. sind daher zu entfernen. Zusätze während der Polymerisation, z. B. von Epichlorhydrin, Dioxan, Styrol wirken als Reguliermittel u. Löslichmacher. Die Emulsionen können koaguliert, getrocknet, sprühgetrocknet oder durch Elektrophorese gebrochen werden. Zur Polymerisation dienen etwa für Vinylchlorid Autoklaven aus horizontalen Zylindern mit 10 m<sup>3</sup>, die in 1 Tag 3 t Monomeres umsetzen. Kontinuierliche Polymerisation erfolgt zu 70—75 % in einem ersten Autoklaven von 10 m<sup>3</sup> mit 170 Liter/Std. Monomeres u. zu 90 % in einem zweiten 4 m<sup>3</sup> Autoklaven. (Rev. gén. Caoutchouc 23. 198—201. Aug. 1946. Saint-Gobain, Manufacture des Glaces et Produits Chimiques.)

M. PANKOW. 7170

**W. Röhrs und K. H. Hauck**, *Mechanisches Verhalten von Kunststoffen. Eigenschaften bei tiefer Temperatur*. Engl. Übersetzung der C. 1942. I. 543 referierten Arbeit. (India Rubber J. 108. 131—33. 3/2. 1945.)

WINIKER. 7170

**W. Berry**, *Wasserdichte Umhüllungen. Prüfung der Feuchtigkeitsdurchlässigkeit*. (Plastics 9. 33—35. Jan. 1945.)

SCHEIFELE. 7170

**G. Smets**, *Konstitutionsprobleme bei Polyvinylderivaten*. Die Frage, auf welche Weise sich die Monomeren während der Polymerisation addieren, wird für Polyvinylalkohol u. -acetat, -halogenide, Poly- $\alpha$ -angelikalacton, Polystyrol, Polyacrylsäurederiv. u. Polyvinylmethylketon an Hand der einschlägigen Arbeiten untersucht. Die Art der Addition einer Reihe von Verb. ist in einer Übersicht zusammengestellt. Die vorhandenen Angaben reichen aber nicht aus, um Schlüsse über die Additionsart auf Grund der Polarität der Substituenten zu ziehen. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 7. 95—108. Mai 1945. Belgien, Kath. Univ., Labor. voor Macromoleculaire Scheikunde.)

WESLY. 7172

**Herbert Leaderman**, *Plastische und elastische Verformung bei weichgemachtem Polyvinylchlorid*. Vf. erörtert die Methoden zur Unters. des viscoelast. Verh. von Kunststoffen. Weichgemachtes Polyvinylchlorid (I) gehört bei kleinen longitudinalen Deformationen dem BOLTZMANN-Gesetz. Es wird gefolgert, daß im weichgemachten I zwischen den Ketten Berührungspunkte bestehen, die genügend stark sind, um ein feststellbares Gleiten unter den Prüfbedingungen zu verhindern. Das Strecken u. Falten von prim. Valenzbindungen wird wahrscheinlich durch sek. Kräfte zwischen den Ketten verzögert. Diese Kräfte werden bei Temp.-Erhöhung oder Weichmacherzugabe kleiner. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 374—78. März 1943. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.)

SCHÄFF. 7172

**R. F. Clash jr. und R. M. Berg**, *Vinylharzelastomere. Biegeverhalten bei tiefen Temperaturen*. Vf. beschreiben eine neu entwickelte Torsionsapp. zur Best. der Tieftemp.-Flexibilität von elastomeren Vinylchloridmischpolymerisaten (z. B. mit Vinylacetat). Dabei wird eine Biege(flex)-Temp. ermittelt, die als die untere Grenze des Temp.-Anwendungsbereiches definiert wird. Meßwerte an Mischungen mit einem Weichmacher werden angegeben u. es wird gefolgert, daß das Tieftemp.-Verh. bin. u. tern. Systeme durch eine einfache additive Meth. vorausgesagt werden kann. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1218—22. Okt. 1942. New York, N. Y., Carbide & Carbon Chem. Corp.)

SCHÄFF. 7172

**F. G. Clark**, *Farbstoffe für Vinylchlorid-Vinylacetat-Mischpolymerisatverbindungen*. Das Verh. verschied. Farbstoffklassen in Vinylchlorid-Vinylacetat-Mischpolymerisaten wurde hinsichtlich des Ausblühens sowie der Licht- u. Wärmebeständigkeit untersucht u. tabellar. zusammengestellt. Im Verh. der Farbstoffe im Mischpolymerisat bzw. in Tinten u. Oberflächenfilmen wurden große Unterschiede festgestellt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 368—74. März 1943. New York, N. Y., Carbide & Carbon Chem. Corp.)

SCHÄFF. 7172

**Robert C. Reinhardt**, *Vinylidenchloridpolymerisate*. Zusammenfassende Übersicht über die Polymerisation u. Mischpolymerisation von 1,1-Dichloräthylen (I) (Vinylidenchlorid), die Struktur, Kristallisation u. die damit zusammenhängenden Beobachtungen, die Orientierung, Verarbeitung, physikal. Eig. u. die Anwendung von I-Polymerisaten u. I-Mischpolymerisaten (Saran). (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 422—28. April 1943. Midland, Mich., Dow Chem. Co.)

SCHÄFF. 7172



**M. C. Reed**, *Zugspannungs-Dehnungs-Verhalten von Vinylelastomeren*. Das Zugspannungs-Dehnungs-Diagramm typ. weichgemachter Vinylpolymerer [Vinylchlorid-Vinylacetat-Mischpolymerisat (I), Polyvinylbutyral (II), Polyvinylchlorid] wurde bei 10, 25 u. 40° bestimmt. Diese Prodd. zeigen eine größere Zunahme der Steifheit mit abnehmender Temp. als vulkanisierter Kautschuk sowie einen größeren Elastizitätsmodul bei Raumtemperatur. Bei I red. steigender Vinylchlorid (III)-Anteil bis 95% die Temp.-Empfindlichkeit. Über 95% III hat keinen merkbaren Effekt. II zeigt eine größere Verstrammung bei Temp.-Rückgang als I. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 429—31. April 1943. New York, N. Y., Carbide & Carbon Chem. Corp.)  
SCHÄFF. 7172

**T. S. Carswell, R. F. Hayes und H. K. Nason**, *Die von der Temperatur beeinflussten physikalischen Eigenschaften von Polystyrol*. Vff. untersuchten die Änderungen einiger physikal. Eigg. (Zug-, Biege- u. Schlagfestigkeit sowie Härte) von Polystyrol (I)-Spritzgußkörpern mit der Temp. im Bereich von —75 bis 100°. Das verwendete I hatte Mol.-Geww. von 60000, 95000 bzw. 115000. Bei 80—85° zeigt I eine hinsichtlich der mechan. Eigg. krit. Umwandlung. I wird mit fallender Temp. unterhalb des Umwandlungsbereiches zäher. Die Zugfestigkeit, Dehnung u. Schlagfestigkeit von Spritzguß-I nehmen mit dem Mol.-Gew. des I zu. Die ROCKWELL-M-Härte scheint vom Mol.-Gew. bei Temp. unterhalb des Umwandlungsbereiches unabhängig zu sein. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 454—57. April 1942. Springfield, Mass., Monsanto Chem. Co.)  
SCHÄFF. 7172

**Turner Alfrey und Edward Lavin**, *Die Copolymerisation von Styrol und Maleinsäureanhydrid*. Gewisse symmetr. substituierte Äthylenverb. wie Maleinsäureanhydrid (I), Maleinsäureester u. a., die allein keine oder nur sehr langsam niederg. Polymerisationsprodd. bilden, copolymerisieren in Ggw. eines gewöhnlichen Vinylmonomeren unter Beschleunigung der Polymerisationsgeschwindigkeit sehr rasch. Als alleinige Erklärung dafür gilt, daß solche Monomeren prakt. keine Tendenz zur Verb. mit freien Radikalen ähnlicher Struktur wohl aber mit solchen vom Vinyltypus besitzen. Bei Polymerisation eines Vinylpolymeren A wie Styrol mit einem Monomeren vom I-Typ B wird daher der n. Satz von 4 Kettenverbreiterungsprozessen auf 3 red. u. aus der auf die polymere u. monomere Zus. sich beziehenden Gleichung 1)  $b/a = B/A : \alpha \cdot [(\beta B + A)/(\alpha B + A)]$ , da  $\beta = 0$  ist, die vereinfachte Beziehung 2)  $a/b = 1 + 1/a \cdot A/B$ , die besagt, daß, wenn B ein Monomeres der Klasse mit einem verschwindend kleinen  $k_{db}$  ist, durch einen einzigen Vers. bei einem Monomerenverhältnis  $\alpha$  u. damit die Zus. des Copolymeren aus irgendeinem anderen Monomeregemisch bestimmbar ist. Für das System Styrol-I wird ein  $\alpha$ -Wert von etwa 24 gefunden.

Versuche: Unter Rückkochen u. starkem Rühren wird monomeres Styrol (Dow N-100) u. I (Eastman 1226) in thiophenfreiem Bzl. mit Benzoylperoxyd als Katalysator copolymerisiert, wobei das Monomerenverhältnis in der Charge variiert, die Totkonz. an Monomeren bei 2,0 Mol/1500 g Bzl. gehalten wird; Kühlung u. Filtration bei Bldg. geringer Mengen des Copolymeren, daß in Form feiner, weißer Teilchen ausfällt; Reinigung durch 3maliges Kochen in Bzl. (1 Teil Polymeres : 50 Teilen Bzl.) u. genaue Ausbeutebest.; nach Vakuumtrocknung Hydrolyse u. Lsg. des Polymeren in 0,2n NaOH u. Best. des I-Geh. durch elektrometr. Titration. Die Ergebnisse werden tabellar. aufgeführt u. in Zusammenhang mit den auftretenden Fehlerquellen diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2044—45. 15/11. 1945. Springfield, Mass., Shawinigan Resins Corp. and Monsanto Chem. Co.)  
ANTJE SCHMIDT. 7172

**E. J. Meehan, T. D. Parks und H. A. Laitinen**, *Vergleich der UV-Absorptions- und Chloranalysemethode zur Bestimmung der Zusammensetzung von Butadien-p-Chlorstyrolmischpolymerisaten*. Die Zus. von Emulsionsmischpolymerisaten von Butadien u. p-Chlorstyrol (I) bei 50° (vgl. C. 1946. II. 142) wurde durch amperometr. Titration des Chlorions nach der Na-Schmelze des Mischpolymerisats (ELVING u. LIGETT, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. [1942.] 449) bzw. durch spektral-photometr. Messungen in Chlf.-Lsg. bei 269,5  $\mu$  (LAITINEN u. Mitarbeiter) ermittelt. Beide Methoden ergeben übereinstimmende Werte (die spezif. Extinktion des Mischpolymerisats ändert sich linear mit dem prozentualen I-Geh.). (J. Polymer Sci. 1. 247—48. Aug. 1946. Minneapolis, Minn., Univ., u. Urbana, Ill., Univ.)  
SCHÄFF. 7172

**E. J. Meehan**, *Zusammensetzung von Butadien-Styrol-Emulsionsmischpolymerisaten*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Zus. von Mischpolymerisaten, die durch Emulsionspolymerisation von Butadien (I) u. Styrol (II) bei 50° (ferner 30 bzw. 70°) erhalten

worden waren, wurde spektralphotometr. (vgl. C. 1946. II. 142) untersucht. Die Zus. wird durch die Temp., die Änderung der Menge des Emulgators (Ivory Flakes = Mischung aus öl-, stearin- u. myristinsäurem Na) bzw. des Mercaptans (n-Dodecylmercaptan) u. durch die Art des wasserlös. Katalysators (bes. K-Persulfat) nicht beeinflusst. Bei einem Ansatz mit 25% II entspricht die Zus. im gesamten Umsatzbereich angenähert der Theorie, daß jedes Monomere durch eine Rk. 1. Ordnung mit der wachsenden Polymerisatketten verschwindet, ohne Berücksichtigung der Tatsache, daß das Ende der wachsenden Kette, an das sich das Monomere addiert, ein Radikal aus jedem der beiden Monomeren sein kann. Wenn jedoch das Monomerenverhältnis im Ansatz stark geändert wird, gilt diese einfache Theorie nicht mehr u. man muß berücksichtigen, daß das Kettenende von verschied. Monomerenradikalen gebildet werden kann. Es wird gezeigt, daß ein I-Mol. sich schneller als ein II-Mol. an ein I- oder II-Radikal addiert. (J. Polymer Sci. 1. 318—28. Aug. 1946. Minneapolis, Minn., Univ., Dep. of Chem.) SCHÄFF. 7172

W. D. Pohle und W. C. Smith, *Esterharze aus Harz und modifizierten Harzen*. Vff. beschreiben eine Labor.-Meth. zur Herst. von Esterharzen (ester gums) aus Harz (rosin) u. Glycerin unter kontrollierten Bedingungen, so daß die erhaltenen Prodd. hinsichtlich Farbe, Erweichungspunkt u. Veresterungsgeschwindigkeit verglichen werden können. Nach dieser Meth. wurden Esterharze aus verschied. Harzen, modifizierten Harzen u. Harzsäuren hergestellt. Die Befunde werden erörtert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 849—52. Juli 1942. Washington, D. C., U. S. Dep. of Agric., Bureau of Agric. Chem. & Engng., Naval Stores Res. Div.) SCHÄFF. 7198

—, *Die Herstellung von Kunstharzen aus pflanzlichen Gerbstoffen*. Die Verwendung von Quebracho an Stelle von Kresol zur Herst. von Kunstharzen, bes. Preßpulvern u. Weichmachern, wird beschrieben. (Chem. Technik 1. 81. 15/12. 1945.) WESLY. 7198

—, *Forschung und Kunststoffe*. Es werden einige Ergebnisse aus dem Westinghouse-Forschungslabor. geschildert. Speziell neue Verwendungsformen des Isolationsmaterials Micarta, geschichtet aus mit Kunstharz imprägniertem Papier, das bei 1,5 mm Stärke von 45 000 V nicht durchschlagen wird u. das zäher als Stahl ist. Außerdem wird die Bedeutung des nicht näher beschriebenen Isolationsmaterials Fosterite für den Radarbau u. eines stahlharten Kunstschellacks hervorgehoben. Ferner wurde ein Verf. ausgearbeitet, das aus lamellar aufgebauten Kunststoffen durch Pressen komplizierte Teile herzustellen gestattet u. ein zweites, nach dem mit Harz imprägnierte Fasern als fl. M. vergossen werden können. (J. Franklin Inst. 238. 233—34. Sept. 1944.) WIEBERT. 7204

Grube, *Neue Bezeichnungen von Preßstoffen*. Gegenüberstellung der alten u. neuen Bezeichnung von Preßstoffen (Form- u. Schichtpreßstoffen), wobei die Typen nach Bindemittel u. Harzträger (Füllstoff) geordnet sind. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 42 (25). 107—08. April 1944.) SCHÄFF. 7204

K. W. Pepper und F. T. Barwell, *Kunststoffe auf Papierbasis*. 2. Mitt. *Herstellung bei niedrigem Druck*. (1. vgl. C. 1946. II. 1290.) Es werden Beweise dafür erbracht, daß die Verbesserung der Zugfestigkeit von Schichtstoffen durch Erhöhung des Geh. an Faserstoff begrenzt ist durch die Notwendigkeit, die Hohlräume im Papier zu füllen; wenn der Harzgeh. nicht mehr zur Füllung der Hohlräume ausreicht, wird die Festigkeit des Materials erheblich herabgesetzt. Es wird gezeigt, daß die hauptsächliche Funktion des Preßdruckes darin besteht, die Hohlräume im Papier herabzusetzen u. daß die Verwendung von dichtem Papier die Herst. von ziemlich festem Hartpapier bei niedrigem Druck von 250 lbs./sq. in. gestattet. Die Wrkg. der ungleichmäßigen Verteilung des Druckes wird erörtert u. die günstige Wrkg. der Verwendung elast. Preßplatten wird erläutert. Der Einfl. des Trocknungsgrades, des Harzgeh. des getränkten Papiers u. des Preßdruckes auf Ausdehnung u. Schrumpfung von Hartpapierplatten in Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgeh. wurde untersucht. Es wird gezeigt, daß die Prodd. mit den höchsten Werten für den YOUNG-Modul die geringste Neigung zur Veränderung ihrer Flächenausdehnung haben. Die Erzeugung hochwertiger Schichtstoffe bei niedrigen Preßdrücken kann nicht allein durch Verwendung von „Papier hoher Dichte“ oder von bes. „Niederdruckharzen“ erreicht werden. Papier u. Harz müssen so aufeinander abgestimmt sein, daß das Harz in jeder Papierlage gleichmäßig vor dem Verpressen verteilt ist u. daß das getränkte Papier ein Minimum an Hohlräumen enthält. (J. Soc. chem.



Ind., Trans. and Commun. 63. 321—29. Nov. 1944. Teddington, Middlesex, Nation. Physikal. Lab., Abt. f. wiss. u. indust. Forsch., u. Chem. Forsch. Lab.)

GROHN. 7204

**C. W. Eurenus, R. H. Hecht, William Koch und H. C. Malpass, Celluloseverbindungen in thermoplastischen Folien.** Der Bericht veröffentlicht Arbeiten über die Herst. von Folien aus thermoplast. Cellulosederivv. mit Füllern wie Gewebe u. Papier u. deren mechan. physikal. u. elektr. Eigenschaften. Verwendet werden Acetyl- u. Äthylcellulose als Imprägnierungsmittel, Gewebe aus Cellulosefasern u. Glasfasern sowie Papier u. Asbestpapier als Füllmaterial. Folien in beliebiger Dicke können hergestellt werden einerseits durch Verpressen von alternierenden Lagen thermoplast. Stoffe u. Füllmaterials in der Hitze u. unter Druck, andererseits durch Aufstreichen von Lsgg. der Cellulosederivv. auf Gewebe oder Papier. — Durch Variation von Hitze u. Druck ( $135\text{—}176^\circ$ ;  $7\text{—}28\text{ kg/cm}^2$ ) erhält man nach der ersten Meth. bei niedrigem Druck u. niedriger Temp. weiche u. biegsame, bei höherem Druck u. höherer Temp. harte u. starre Folien, die in ihren mechan. u. physikal. Eigg. u. im Gebrauchswert nicht gefüllten Folien überlegen sind. Diese Eigg., wie Stoß-, Biege- u. Zugfestigkeit, E-Modul, Formstabilität, Wärmeleitfähigkeit, Wasserabsorption u. Isoliervermögen lassen sich je nach Verwendungszweck durch Wahl des Füllmittels (Gewebe, Gewebetyp, Papier aus Cellulose, Asbest, Glas) u. des thermoplast. Bindemittels in weiten Grenzen verändern. Die zweite Herstellungsmeth. thermoplast. Folien, die Imprägnierung der genannten Füllmittel mit Lsgg. von Acetyl- oder Äthylcellulose bietet Möglichkeiten zur Herst. großflächiger Folien. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 959—63. Okt. 1945. Wilmington, Del., Hercules Powder Co.)

PLEMPE. 7204

—, **Neues feuerfestes Glasfaser-Harz für die elektrischen Kontrolleinrichtungen auf U.S. Marineschiffen.** Das neue Material besteht aus vielen Schichten eines fibrösen Glasgarns, die mit Melaminharz gebunden werden u. hat eine große Widerstandsfähigkeit gegen die Carbonisationswrkg. des elektr. Bogens. (J. Franklin Inst. 238. 238. Sept. 1944.)

STEIL. 7204

**Howard Nechamkin, Schematisches Verfahren zum Nachweis gewöhnlicher handelsüblicher Plaste.** Ein Streifen oder Stab der zu untersuchenden Stoffe wird für kurze Zeit ( $< 10$  Sek.) in eine Bunsenflamme gehalten. Aus dem Brennen der Substanz, der dabei auftretenden Flammenfärbung, sowie dem Geruch der Verbrennungsprod. lassen sich weitgehende Schlüsse auf die Zus. ziehen. Für 17 verschied. Stoffklassen von Plasten werden im Orig. die entsprechenden Angaben gemacht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 40—41. Jan. 1943.)

PREU. 7210

**T. P. Gladstone Shaw, Systematische Methode zur Identifizierung von synthetischen Harzen und Plasten.** Vff. gibt Methoden zur Identifizierung der meisten u. z. Zt. wichtigsten handelsüblichen Harze an. Wenn das Harz in möglichst reiner Form isoliert ist, ist zunächst die Best. erforderlich, zu welcher von 8 Gruppen es gehört. Dann wird systemat. bis zu seiner Identifizierung vorgegangen. Eine Klassifizierung der Eigg. der verschied. allg. Harztypen wird angegeben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 541—49. Sept. 1944. Quebec, Canada, Shawinigan Falls, Shawinigan Chem. Res. Labor.)

SCHÄFF. 7210

**Paul M. Doty, Wm. H. Aiken und Hermann Mark, Wasserdampfdurchlässigkeit organischer Filme.** Eine App. zur schnellen, genauen u. reproduzierbaren Best. der Wasserdampfdurchlässigkeit von Kunststoff-Folien wird beschrieben. Zwei Faktoren, die Diffusionsgeschwindigkeit u. die Löslichkeit scheinen die Wasserdampfdurchlässigkeit eines Films zu bestimmen. Beide Faktoren können aus den Messungen abgeleitet werden. Gleichungen, denen das Gesetz von FICK zugrunde liegt, wurden an handelsüblichen Filmen (Cellophan, Koroseal, Nylon, Pliofilm, Polyäthylen, Saran, Vinylite I, Äthylcellulose), die niedrige Permeabilität aufweisen, nachgeprüft. Vff. untersuchten die Abhängigkeit der Permeabilität von der Filmdicke, dem Dampfdruck u. der Temp. u. erörtern auf Grund der Befunde den Mechanismus der Permeation. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 686—90. Nov. 1944. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst., Dep. of Chem.)

SCHÄFF. 7210

**A. Cameron, Eine Methode zur Bestimmung der augenblicklichen Härte von plastischen Substanzen.** Zur Best. der Härte  $H$  eines plast. Stoffes (z. B. von Fetten) fällt ein kegelförmiger Körper von best. Gewicht  $G$  aus verschied. Höhen  $h$  auf die Oberfläche des Materials.  $H$  ergibt sich aus dem Verhältnis von Stoßenergie  $u$  dem durch den Kegel in dem Material verdrängten Volumen. Die so erhaltenen  $H$ -Werte sind unabhängig von  $G$  u.  $h$ . Der bes. Vorteil der Meth. besteht darin, daß die

Messung prakt. momentan innerhalb der MAXWELLSchen Relaxationszeit erfolgt, wodurch Frakt. durch das plast. Fließen vermieden werden. (Trans. Faraday Soc. 41. 583—86. Okt. 1945. Cambridge, Univ., Dep. of Coll. Sci.) FUCHS. 7210

H. K. Nason, *Ein Rheometer für plastische Massen, geeignet für hohe Temperatur und hohen Druck*. Beschreibung eines Rheometers, mit dessen Hilfe man speziell die rheolog. Eigg. von Kunststoffen bei Drucken bis zu 2000 lbs./sq. in. u. Temp. bis zu 500° F. untersuchen kann. Es besteht aus einem Stahldruckrohr, das an N<sub>2</sub>-Druckflaschen angeschlossen ist. Zur Messung des Druckes wird ein BOURDONrohr verwendet. Das Druckrohr befindet sich in einem Thermostaten, der bes. hitzebeständige Spezialöle enthält. Als Ausflußdüsen werden auswechselbare Metallscheiben verwendet, die eine verschied. große Austrittsöffnung besitzen. Der ausgepreßte Strang ist bis zu einer REYNOLDSchen Zahl von 800—1000 glatt, darüber ist die Oberfläche rau. Vf. untersuchte mit diesem Instrument Polystyrol, Celluloseacetate u. Vinylacetale, wobei die Werte in Abhängigkeit der Ausflußmenge vom Druck aufgetragen werden. Das Rheometer erlaubt dabei das verschiedenartige Fließverh. von Polymerisaten verschied. Mol.-Gew. zu erkennen. (J. appl. Physics 16. 338—43. Juni 1945. Springfield, Mass., Monsanto Chem. Co., Plastics Div.) DALL'ASTA. 7210

H. E. Adams und P. O. Powers, *Polymerverteilung bei Lackharzen*. Käufliche Lackharze, wie sie in der Industrie der Farben- u. Anstrichmittel üblich sind (Cumaron-Indenharze, Phenolharze, KW-stoffharze), werden schnell u. reproduzierbar dadurch gekennzeichnet, daß sie aus sehr verd. Lsg. (meist aus Toluol, 0,05 bis 0,1 %ig.) durch ein Fällungsmittel (Methanol, Hexan) ausgefällt werden, wobei die auftretende koll. Fällung photoelektr. gemessen wird. Die relativ einfache, genau beschriebene App. gestattet eine empfindliche Messung auch in tief gefärbten Lösungen. Die erhaltenen Absorptionswerte werden graph. als  $-\log I/I_0$  gegen das Vol. des Fällungsmittels aufgetragen u. so charakterist. Kurven erhalten, deren Gestalt allerdings stark von der Auswahl der Konz. u. des Fällungsmittels abhängt. Daß diese Kurven eine zwar gedrängtere u. nicht ganz vollständige, jedoch qualitativ richtige Wiedergabe in der Verteilung der Mol.-Geww. liefern, aus denen sich die Fraktionen eines geprüften Harzes aufbauen, wird an Hand der Fraktionierungsanalyse eines Cumaron-Indenharzes vergleichend gezeigt. Das Verf. erfährt nur die höheren durch Fällung abscheidbaren Anteile, ist aber dann so empfindlich, daß es Gemische mehrerer techn. Harze oder aber zwei verschied. Chargen des gleichen Typs u. von ident. Trübungspunkt deutlich zu unterscheiden gestattet, u. ist wegen der Schnelligkeit u. Empfindlichkeit der Messung von großem Wert für ein Betriebslaboratorium. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 711—14. 15/12. 1943. Lancaster, Pa., Armstrong Cork Co.) DANNENBAUM. 7210

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

E. de Wildeman, *Entstehung und Bildungsort des Kautschuks*. Allg. Diskussion des Problems. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 30. 169—78. 1944.)

ULMANN. 7220

T. R. Dawson, *Anpflanzung und Gewinnung von Rohkautschuk und Latex, Guttapercha, Balata, Chicle und Jelutong*. Fortschrittsbericht 1940 (94 Literaturhinweise) u. 1941 (59 Literaturhinweise). (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 5—14. 1940. 5. 5—11. 1941.)

WINIKER. 7222

W. J. S. Naunton, *Chemie und Physik von Rohkautschuk und Kautschukderivaten, Guttapercha, Chicle, Balata und Jelutong*. Fortschrittsbericht 1940 (57 Literaturhinweise) u. 1941 (39 Literaturhinweise). (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 32—39. 1940. 5. 19—24. 1941.)

WINIKER. 7222

H. Bennett, *Zusammensetzung des Kautschuks aus verschiedenen botanischen Quellen*. Vf. diskutiert die außer der Hevea benutzten botan. Quellen, die zur Kautschukgewinnung herangezogen werden. In einer beigefügten Tabelle sind einige Daten wie Acetonextrakt, N<sub>2</sub>-Geh., Asche, in Nitroblz. lösliche Anteile sowie Cu- u. Mn-Geh. angegeben. Gleichzeitig sind die Pflanzgebiete u. Art der Anfarbeitung vermerkt. (India Rubber J. 107. 93—96. 22/7. 1944.)

SCHIPKE. 7222

C. E. Hall, E. A. Hauser, D. S. LeBeau, F. O. Schmitt und P. Talalay, *Natürliche und synthetische Kautschukfasern. Elektronenmikroskopische Untersuchungen*. An Fasern u. Filmen aus Naturkautschuktypen (Hevea, Guayule u. Cryptostegia) u. synthet. Kautschuk (Buna S u. Neopren) wurden elektronenmkr. Aufnahmen



gemacht. 2 charakterist. Arten von Faserstrukturen wurden beobachtet, die für die Sol- u. Gelfraktion kennzeichnend sind. Kaltvulkanisation in Lsg. erzeugt Strukturen, die denen von Gel ähnlich sind. Das Wesen der Rußverstärkung wird auf Grund von elektronenmkr. Unterss. an vulkanisiertem u. unvulkanisiertem Kautschuk mit verschied. Rußtypen als Zumischung erörtert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 634—40. Juli 1944. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.)

SCHÄFF. 7222

**Lawrence A. Wood**, *Kristallisationserscheinungen in Natur- und synthetischem Kautschuk*. Vf. beschreibt die Methoden zur Unters. der Kristallisation in Hochpolymeren u. erörtert die Kristallisationserscheinungen u. quantitative Unterschiede bei verschied. Elastomeren (Naturkautschuk, Balata, Guttapercha, Neopren, Thiokol, Vistanex, Butylkautschuk, Polyäthylen, Saran u. a.). Keine der bekannten Theorien über die Kristallisation von Hochpolymeren kann alle Befunde befriedigend erklären. — 150 Literaturangaben. (Advances Colloid Sci. 2. 57—93. 1946. Nat. Bureau Standards.)

SCHÄFF. 7222

**Yoshimasu Hirata, Fujio Egami und Masako Niilya**, *HCl-Addition an Rohkautschuk*.  $\text{CCl}_4$  wurde statt Bzl.-Chlf. als Lösungsm. für Rohkautschuk versucht. Der Cl-Geh. des Gummis erhöhte sich bei Anwendung von  $\text{SiO}_2$  (Gel) +  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{ZnCl}_2$  als Katalysatoren für die HCl-Addition. Als Lösungsm. bewährte sich 97%  $\text{CCl}_4$  + 3% Äthylacetat. (Science [Japan] 15. 23. 21. Nov. 1944/Sept. 1945. Nagoya. [Orig.: japan.])

SCHULER. 7222

**G. Gee**, *Wechselwirkung zwischen Kautschuk und Flüssigkeiten*. 4. Mitt. *Faktoren, die die Absorption von Öl durch Kautschuk beeinflussen*. (3. vgl. C. 1943. I. 1624, vgl. auch C. 1947. 833.) Die Moll. einer Fl. üben starke Anziehungskräfte aufeinander aus, die z. B. durch die Verdampfungswärme überwunden werden müssen. Da letztere für jede Fl. eine andere ist, müssen auch die Anziehungskräfte jeweils verschied. sein. Diese Verschiedenheit hängt von der physikal. u. chem. Beschaffenheit ab. Bei den meisten Mischungen von Fl. wird Wärme verbraucht, was einer Zunahme der latenten Energie entspricht. Zwei Fl. mischen sich nur so lange, wie hierbei eine Abnahme der freien Energie erfolgt. Nur teilweise mischbare Fl. haben verschied. Kohäsionskräfte, solche mit ähnlichen Kohäsionskräften sind mischbar. In diesem Sinne verhält sich Kautschuk (I) wie eine Flüssigkeit. Die Aufnahme von Öl durch I ist also eine Mischung zweier Flüssigkeiten. Die Frage ist also, ob eine solche Mischung eine Zunahme der Entropie bedeutet, oder ob Anziehungskräfte zwischen I u. Öl bestehen. Es ergab sich, das letzteres nicht der Fall ist u. die Quellung des I nur eine Zunahme der Entropie bedeutet. Die Kautschukmoll. gleiten also aneinander wie die einer Fl., jedoch treten an best. Stellen Verhakungen ein, deren Zahl mit der Kettenlänge zunimmt. Eine weitere Unters. ergab, daß die Mischungswärme von I u. Bzl., bezogen auf 1 g I zwar klein ist; auf das Mol bezogen beträgt sie aber 500 000 kcal. Dies steht jedoch nicht im Einklang mit der gemessenen Entropie, es ist aber aus der größeren Raumbeanspruchung durch das Kautschukmol. zu erklären. Verss. mit verschied. Fl. ergaben, daß die Quellung des I am größten in solchen Fl. ist, deren Kohäsionskraft die gleiche wie die des I ist. Analoge Verhältnisse wurden, allerdings mit größeren Streuungen, auch bei den synthet. Kautschukarten gefunden. Die Arbeiten werden durch zahlreiche Tabellen u. Kurven erläutert. (Trans. Instn. Rubber Ind. 18. 266—81. April 1943.)

OVERBECK. 7222

**E. de Meëus**, *Beitrag des Laboratoriums zur Kautschukverbesserung*. Es wird an einigen Beispielen erläutert, daß auch ein Labor., das nicht speziell für die Kautschukindustrie eingerichtet ist, auf diesem Gebiete erfolgreiche Arbeit leisten kann. Bes. wird am Beispiel der Kautschukmilchverarbeitung gezeigt, welche Unterss. hierbei durchzuführen sind. Als weiteres Beispiel wird die Unters. von Kautschuklsgg. angeführt. (Rev. gén. Caoutchouc 22. 160—61. August 1945.)

OVERBECK. 7222

**Bunichi Tamamushi**, *Über die an den Gummi-Latex-Teilchen adsorbierte Haut*. Die Teilchen (N-Geh. 0,36%) des mit  $\text{NH}_3$  konservierten Latex zeigen Brownsche Bewegung; nach Alkalibehandlung u. Reinigung durch Zentrifugieren ist der Geh. an N 0,04% u. die Teilchen des Sols sind zu größeren Komplexen zusammengetreten (2 Mikrophotographien). Das Unters.-Material stammte von Hevea bras., Muell. Arg. (Borneo). (Science [Japan] 12. 95. 1942. [Orig.: japan.])

SCHULER. 7222

**Arthur William Campbell**, *Nitroparaffine und Derivate als Wärmesensibilisatoren für Kautschuklatices*. Bei der Herst. von Artikeln aus verschäumtem Kautschuk-latex eignen sich Nitroparaffine u. deren Derivv. als Wärmesensibilisatoren für Latices, die ZnO enthalten. 9 Nitroparaffine, 9 halogenhaltige Nitroparaffine u. 17 Nitroalkohole wurden zu Kautschuklatices (60% Kautschuktrockengeh.) mit 2 Gew.-% ZnO-Geh. (bezogen auf Kautschuk-KW-stoff) zugefügt (je 2 Gew.-%) u. die Gelierungszeit bei 28, 50 u. 80° bestimmt. Von den handelsüblich erhältlichen Nitroverb. beträgt bei Nitroäthan die Gelierungszeit bei 28° 24 Std., bei 50° 0,22 Std. u. bei 80° 0,07 Stunden. Mit 2-Nitro-2-methylpropanol-(1) (Gelierungszeit bei 28° 240 Std., bei 50° 3,33 Std. u. bei 80° 0,1 Std.) erhält man eine Mischung, die bei 15° prakt. ohne Gelierung gelagert werden kann. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1106—07. Sept. 1942. Terre Haute, Ind., Commercial Solvents Corp.)

SCHÄFF. 7222

**S. G. Wildman, A. V. McMullan und Rosamond Griggs**, *Die Isolierung einer aktiven Substanz aus Calonyction aculeatum, die in der Lage ist, Castilla Latex zu koagulieren*. Zur Koagulation des im Vgl. zu Hevea Latex schwer koagulierbaren Castilla Latex wird von den Eingeborenen Zentralamerikas der Saft von *Calonyction aculeatum* verwendet. Die wirksame Substanz kann in Form eines gelben Harzes aus den getrockneten Stengeln von *C. aculeatum* durch Extraktion mit Ae., Entfernen des Chlorophylls aus der Lsg. des Extraktes in Bzl. mit Aktivkohle u. mehrmaligem Waschen des erhaltenen Harzes mit W. gewonnen werden. (Science [New York] [N. S.] 97. 471—72. 21/5. 1943. U. S. Dep. of Agric., Bureau of Plant Ind., Rubber Plant Invest.)

SCHNELL. 7222

**J. W. van Dalfsen**, *Versuche mit Pentachlorphenol bei der Gewinnung von konserviertem und konzentriertem Latex und bei der Gewinnung von Kautschukblättern (sheet rubber)*. Feld-Latex kann mehrere Monate durch Zusatz von 3 g/Liter Na-Pentachlorphenolat (I) in Ggw. von mindestens 0,7 g/Liter NH<sub>3</sub> konserviert werden. In Abwesenheit von NH<sub>3</sub> sind 6—7 g/Liter I erforderlich. Die Einfl. von I auf die Vulkanisierung u. Alterungseigg. von vulkanisiertem Kautschuk sowie auf die Verarbeitungseigg. sind in Zahlentafeln wiedergegeben. (Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië 25. 363—81. 17/9. 1941. Buitenzorg, Proefstation West-Java, Afd. Rubber Res.)

WESLY. 7222

**Francis F. Lucas**, *Filmuntersuchungen an Balata- und Hevea-Latex mit Beobachtungen von Buna S- und Neopren-Latex*. (Vgl. C. 1938. II. 1685, 2305.) Vf. beschreibt einen Präzisionsfilmmapp. mit farbiger Beleuchtung. Für die Unters. der Latexpartikel wird eine Dreifarbenkombination verwandt, bei der die Partikel farbig auf einem komplementärfarbigem Hintergrund mit dreidimensionaler Wrkg. erscheinen. Mit dieser Technik kann die Bewegung der Latexpartikel gut verfolgt werden. Es wird gefunden, daß Primärpartikel mit einem oder mehreren darum kreisenden Satelliten, die ihrerseits mitunter wieder Satelliten aufweisen, das vorherrschende Strukturelement sind. Die Partikel wandern nicht, sondern verharren in der gleichen relativen Lage, Teilchen von ungefähr gleicher Größe bilden Triplets u. Quadruplets; relativ kleine, aktivere Partikel wechseln ihre Partner. Ketten, Gruppen u. dunkle Leerräume sind vorhanden. Die Ketten bilden sich, zerbrechen u. bilden sich erneut nach konstant sich ändernden Mustern, deren Mechanismus durch die Filmphotographie erkennbar ist. Das Muster ist dendrit. Struktur mit verschiedentlichen Windungen. In sehr verd. Suspensionen sind Struktur u. Bewegungen einfach; ein isoliertes Partikel bewegt sich wenig. Konz.-Erhöhung bewirkt eine Steigerung der Bewegung. Zeitliche Unterss. ergaben, daß große u. kleine Partikel ohne Strukturänderung gleich schnell zur Anode wandern. Partikel von Buna S u. Neopren sind einheitlich, sehr klein u. bewegen sich schneller als die des natürlichen Kautschuks. Auch hier bilden sich Ketten u. Leerräume u. verschwinden wieder nach sich veränderndem Muster, wobei sich einzelne Partikel zu einem größerem, sphär. Gebilde verschmelzen. In sehr verd. Suspension scheinen einige Latexarten lichtempfindlich zu sein, wobei die Partikel allmählich verschwinden. Verschied., diese Vorgänge verdeutlichende Mikrophotographien sind eingefügt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1371—81. Nov. 1942. New York, N. Y., Bell Telephone Labors.)

RUSKE. 7222

**C. Falconer Flint**, *Eigenschaften, Anwendung und Verwendung von Latex*. Fortschrittsbericht 1940 (128 Literaturhinweise) u. 1941 (84 Literaturhinweise). (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 15—31. 1940. 5. 12—18. 1941.)

WINIKER. 7222



**Maldwyn Jones**, *Synthetischer Kautschuk*. Fortschrittsbericht 1940. — 132 Literaturhinweise. (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 40—54. 1940.)

WINIKER. 7224

**B. J. Habgood**, *Synthetischer Kautschuk*. (Vgl. vorst. Ref.) Fortschrittsbericht 1941. — 240 Literaturhinweise. (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 5. 25—41. 1941.)

WINIKER. 7224

**Harry L. Fisher**, *Kohle für die Erzeugung von synthetischen Kautschuken*. Der Weg von der Kohle zum synthet. Kautschuk u. zu Hilfsprodd., wie Weichmachern, Alterungsschutzmitteln usw. wird kurz aufgezeigt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1382—86. Nov. 1942. Stamford, Conn., U. S. Ind. Chem. Inc.)

SCHÄFF. 7224

**Hubert M. James und Eugene Guth**, *Theorie der Kautschukelastizität zur Entwicklung synthetischer Kautschukarten*. Während die statist. Theorie der Kautschukelastizität von GUTH u. MARK (C. 1935. II. 4) sowie GUTH (C. 1938. I. 3705) individuelle Makromoll. mit quasifreier Rotationsmöglichkeit um die C—C-Bindungen behandelt, die auf unspezif. Weise im Kautschuk verbunden sind, bezieht sich die neue Theorie von GUTH u. JAMES (C. 1942. I. 2513, II. 1523) auf vernetzte biegsame Ketten in dreidimensionaler Verknüpfung. Nach dem vorgeschlagenen Modell des ungedehnten Kautschuks wird angenommen, daß ein nach innen gerichteter Zug besteht, der aus der Tendenz der Makromoll., sich zu kontrahieren, resultiert u. durch ihre innermol. Brownsche Bewegung bedingt ist. Dieser Zug würde aber zu einem Zusammenbrechen der Netzstruktur u. Bldg. einer enggepackten Konfiguration führen. Er wird daher durch einen nach außen gerichteten u. auf ster. Kräfte der Ketten sowie Kettenverbb. zurückzuführenden Druck kompensiert, wobei beide Kräfte im Gleichgewichtszustand sind. Auch bei Anlegung äußerer Kräfte wird diese Gleichgewichtslage angestrebt. Der nach innen gerichtete Zug ändert sich jedoch nur bei starker Dehnung in Abhängigkeit von dieser Dehnung, während der innere Druck prakt. konstant bleibt. Die Theorie liefert so in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten die charakterist. S-förmige Druck-Spannungs-Kurve. Zwischen der Existenz des thermoelast. Inversionspunkts (der krit. Extension) u. der therm. Ausdehnung besteht eine quantitative Beziehung. Die Theorie gibt eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment bei natürlichem als bei synthet. (bes. mit Ruß behandeltem) Kautschuk. Bei der Prüfung synthet. Kautschuksorten empfiehlt sich ein schnelleres Verstrecken als mit der n. Geschwindigkeit von 20 inch/Min., um plast. Fluß zu vermeiden. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1365—67. Nov. 1942. Lafayette, Ind., Purdue Univ., und Notre Dame, Ind., Univ.)

RUSKE. 7224

**Don B. Forman**, *Einfluß der Kristallisation von Elastomeren auf Kältefestigkeitsprüfungen*. Die während längerer Einw. von mäßig tiefer Temp. bei Neopren GN (I) u. Kautschuk verzögerte Versteifung, die normalerweise nach 24—48 Std. beginnt, wird durch Kristallisation des Elastomeren verursacht. Der Kristallisationsgrad bei geeigneten Bedingungen ist eine Funktion des Vulkanisationszustandes. Die Größe der Härtezunahme ist abhängig vom Geh. an Füllstoff u. Weichmacher im Elastomeren. Neopren FR (II) u. GR-S zeigen keine Kristallisationseffekte. Mischungen von II mit best. Weichmachern können verzögerte Versteifung aufweisen, wahrscheinlich infolge Weichmacherunverträglichkeit bei tiefen Temperaturen. Einige I-Mischungen zeigten dieselbe Erscheinung. Die Effekte mehrerer Weichmacher werden aufgezeigt. Die Befunde können zur Verbesserung der Kältefestigkeit (niedrigere Kältebruchtemp. oder verringerte Versteifung) bei geeigneter Wahl der Materialien beitragen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 738—41. Aug. 1944. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co.)

SCHÄFF. 7224

**Lawrence A. Wood, Norman Bekkedahl und Frank L. Roth**, *Dichtemessungen bei synthetischen Kautschuken*. Eine Meth. zur Herst. von Proben aus synthet. Kautschuk für exakte D.-Messungen wird beschrieben. Folgende Prodd. wurden untersucht: nichtvulkanisierter Buna S (I) (Laborcharge): D.<sup>25</sup> 0,9291; I (Firestone): 0,9358; I (US Rubber Co.): 0,9369; I (Stand. Oil Co.): 0,9390; Chemigum IV: 0,9391; Hycar OS 20: 0,9385; Hycar OS 30: 0,9303; Neopren CG: 1,2307; Neopren E: 1,2384; Neopren FR: 1,1406; Neopren GN: 1,2290; Chemigum I: 1,0135; Hycar OR: 0,9992; Perbunan: 0,9684; Thiokol RD: 1,0564; Thiokol A: 1,5983; Thiokol FA: 1,3298; Butyl B-1.45: 0,9175. (J. Res. nat. Bur. Standards 29. 391—96. Dez. 1942. Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1291—93. Nov. 1942. Washington, D. C., U. S. Dept. of Commerce, Nat. Bureau Stand.)

SCHÄFF. 7224

**A. R. Kemp und W. G. Straittiff**, *Strukturmerkmale von Buna S. Beziehung zu den physikalischen Eigenschaften*. Vff. bringen die Eigg. von Buna S (I) in Beziehung zur Struktur dieses KW-stoffs. Die Unsymmetrie der Kettenstruktur von I u. die dadurch verhinderte Kristallisation u. die gestörte Vernetzung bei der Vulkanisation werden erörtert. Damit hängt auch die geringere Qualität von I-Vulkanisaten im Vgl. zu entsprechenden Naturkautschukvulkanisaten zusammen. Bei der Fraktionierung des n. benzollösl. rohen I wird eine breite Mol.-Gew.-Verteilung gefunden. Die I-Fractionen mit dem niedrigsten Mol.-Gew. werden im Vulkanisat chem. nicht gebunden, sondern bleiben in Chlf. löslich. Nach Abtrennung des Hauptteils der niedermol. Fractionen wird der Chlf.-Extrakt des I-Vulkanisats entsprechend geringer. Vff. stellten Vulkanisate aus hoch- u. niedermol. I-Fractionen her. Die hochmol. Fractionen waren zäh u. trocken u. zeigten schlechte Verarbeitbarkeit auf der Walze; die niedermol. Fractionen waren weich u. klebrig. Die Zugfestigkeit der Vulkanisate der hochmol. Fractionen war etwas größer als die des gesamten Polymerisats; dagegen war der Modul beträchtlich höher. Beim niedermol. Anteil waren die Zugfestigkeit u. der Modul viel kleiner. Vulkanisate aus Naturkautschuk-Guttapercha-Mischungen zeigten niedrigere Festigkeit als jeder einzelne Kautschuktyp für sich allein nach analoger Vulkanisation. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 707—15. Aug. 1944. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Labor.)

SCHÄFF. 7224

**J. H. Fielding**, *Biegefestigkeit und Kristallisation von synthetischem Kautschuk*. *Naturkautschuk u. Butyl B-1.45* zeigen beim Dehnen ein Faserdiagramm (Kristallisation). Sie weisen gute Biegefestigkeiten auf u. liefern Vulkanisate mit guten Zugfestigkeiten. *GR-S* u. *Buna N* zeigen dagegen beim Strecken kein Faserdiagramm u. ihre Vulkanisate besitzen niedrige Zugfestigkeiten u. im allg. schlechte Biegefestigkeiten. Verss. über Einreiß- u. Biegefestigkeit dieser Vulkanisate werden beschrieben u. erörtert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 1259—61. Dez. 1943. Akron, Ohio, Goodyear Tire & Rubber Co.)

SCHÄFF. 7224

**Glenn E. King**, *Biegebruch- und Schlagbruchtemperaturen von kautschukelastischen Materialien*. An kautschukelast. Prodd. (Neopren, Hycar, Thiokol, Buna S, Butapren u. Butylkautschuk) wurden Unterss. über die Biege- u. Schlagfestigkeit bei tiefen Temp. durchgeführt. Die Schlagbruchtemp. scheint die echte Kältebruchtemp. darzustellen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 949—51. Sept. 1943. Middlefield, O., Johnson Rubber Co.)

SCHÄFF. 7224

**R. A. Moll, R. M. Howlett und D. J. Buckley**, *Eigenschaften und Mischung von Perbunan*. Die Eigg. u. Verarbeitung von Perbunan werden besprochen. Die meisten Kautschukvulkanisationsbeschleuniger sind geeignet. Durch Pigmente u. Weichmacher erhält man verschied. Mischungstypen für spezielle Anwendungsgebiete. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1284—91. Nov. 1942. Elizabeth, N. J., Esso Labor., Standard Oil Developm. Co.)

SCHÄFF. 7224

**S. L. Dart und Eugene Guth**, *Temperaturerhöhung beim Dehnen von Butylkautschuk*. Es wird die Temp.-Erhöhung untersucht, die *Butylkautschuk* (I) beim Dehnen erfährt, welche bis zu 15° bei einer Dehnung um 700% betragen kann. Eine genaue Messung der bis auf 0,001° absinkenden Temp.-Änderungen bei 0—80% Dehnung zeigt, daß I ebenso wie natürlicher Kautschuk bei kleinen Dehnungen eine Abkühlung zeigt u. eine thermoplast. Inversion durchmacht. Oberhalb derselben steigt die Temp. mit zunehmender Dehnung znnächst langsam an, um dann beim Einsetzen der Kristallisation einen starken Anstieg u. nahezu linearen Verlauf zu zeigen. Der Kristallisationsbeginn von I erfolgt bei 600% Dehnung. Füllstoffe setzen diesen Wert herab. Ferner werden die Temp.-Änderungen bei den in Art eines Kreisprozesses vorgenommenen Dehnungen u. Entspannungen gemessen, welche als Maß für die Größe der inneren Reibung dienen können. So wird die innere Reibung von I viel größer befunden als die von Kautschuk. (J. chem. Physics 13. 28—36. Jan. 1945. Notre Dame, Ind., Univ.)

WIECHERT. 7224

**Robert Tertian**, *Brechung von Röntgenstrahlen durch Thioplaste. Beitrag zur Untersuchung ihrer Molekularstruktur und ihres Vulkanisationsmechanismus*. Handelsprodd. wie Thiokautschuk „S“ u. „R“, Thiokol, Perduren wurden mit Röntgenstrahlen (CuK $\alpha$ ; A = 25 u. 40 mm) untersucht, die Ergebnisse der Unters. von S u. R werden mitgeteilt. „S“ ist normalerweise amorph, einige Chargen, die nach kürzerer oder längerer Zeit hart u. brüchig geworden sind, zeigen ein DEBYE-SCHERRER-Diagramm mit zahlreichen Interferenzringen, sind also krist.; ähnlich verhält sich die dünne, an der Luft sich bildende hellere u. härtere Schicht an der Oberfläche der Thioplaste. Gewisse Verunreinigungen von „S“, z. B. NaCl u. eine



weitere, nicht näher bestimmte machen sich im Röntgendiagramm bemerkbar. Das Diagramm von „R“ liegt zwischen dem von amorphem u. krist. „S“. Zieht man „S“-Proben um ca. 200% aus, so erhält man ein ausgezeichnetes Faserdiagramm. Zum Unterschied zum Kautschuk (I) erhält man die Faserstruktur schon leicht bei 50% Dehnung, die Orientierung der Ketten ist fast vollständig, was auf eine rein lineare u. period. Struktur hinweist, u. beständig, während sie bei I bei längerem Recken verschwindet. Walzen u. kaltes Pressen ergeben keine so völlige Orientierung. „R“ läßt sich nur bei geringer Erwärmung recken u. zeigt kein Faserdiagramm, was auf eine nicht period. mehr oder weniger unregelmäßige Struktur hinweist. Ein Thiokautschuk „Latex“ gibt nach Verfestigung durch Verdampfung ein amorphes, nach Ausziehen ein Faserdiagramm, das nach ganz kurzer Zeit verschwindet u. einem reinen Diagramm eines mikrokristall. Pulvers Platz macht. Erhitzt man hartes, also mikrokristall. „S“ 1 Tag nacheinander auf 75, 120 u. 145°, so verschwindet die mikrokristall. Struktur allmählich, bei 75 u. 120° reversibel, bei 145° irreversibel; das erhaltene amorphe Prod. gibt beim Ausziehen kein Faserdiagramm. „R“ wird bei gleicher Behandlung zeitweilig sehr plast., aber nach einigen Std. wieder hart u. brüchig u. ändert sein amorphes Diagramm nicht. Eine Durchrechnung mit den gemessenen Werten ergibt für „S“ die Strukturperiode

$\frac{S}{S}$   
-C-C-S-S-; zwischen den Kettenmoll. des rohen Thiokautschuks existieren keine

Querbindungen. Die Theorien von PATRICK (C. 1936. II. 3079) u. SPIELBERGER (C. 1937. II. 4248) über die Thioplastvulkanisation werden, vor allem letztere, abgelehnt; hierüber sind Unters. mittels HERTZSCHER Spektren hoher u. niedriger Frequenz nach GIRARD u. ABADIE (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 218. [1944.] 667) im Gange. Mit ZnO vulkanisierter „S“ ist weniger amorph als das Rohprod.; das zu 300% ausgezogene Vulkanisat zeigt Faserstruktur, wenn auch weniger scharf als das Rohprod., was gegen die Vorstellung SPIELBERGERS über intermol. Brückenbildung spricht. Auch das ZnO wird bei dieser Behandlung orientiert; dies scheint durch Tuads- oder Altax-Zusatz begünstigt zu werden. Vermutlich beruht die Vulkanisationserscheinung auf der Bildung sekund. Valenzen oder VAN DER WAALScher Kräfte mittels des ZnO oder der Zn-Salze von Tuads u. Altax zwischen den Molekülketten des Thiokautschuks. (Rev. gén. Caoutchouc 23. 245—52. Okt. 1946.)

M. PANKOW. 7224

Charles F. Fryling, *Emulsionspolymerisation von synthetischem Kautschuk in 10-Gramm-Systemen. Versuchstechnik.* Ein Verf. zur Durchführung von Vers.-Emulsionspolymerisationen von synthet. Kautschuk im 10 g-Maßstab in Glasröhren u. die Aufarbeitung der Prodd. werden beschrieben. Der Rk.-Verlauf wird durch Beobachtung der Vol. Abnahme des Syst. verfolgt. Rezepturen werden als Beispiel angegeben. Nach dieser Meth. wurden einige Rezepturen für die techn. Herst. von synthet. Kautschuk ausgearbeitet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 1—4. 25/1. 1944. Akron, Ohio, B. F. Goodrich Co.)

SCHAFF. 7224

C. Koningsberger und G. Salomon, *Darstellung und Eigenschaften kautschukelastischer Polymerisate. 1. Mitt. Blockpolymerisation von Dienen und Vinylverbindungen.* Vff. untersuchten die therm. u. die mit Diazoaminobenzol (I) bzw. Benzoylperoxyd (II) beschleunigte Polymerisation von Dimethylbutadien (III), Butadien (IV) u. Isopren (V) u. vergleichen die Befunde mit Ergebnissen bei der Polymerisation von Vinylverbindungen. I bildet nur langsam aber kontinuierlich Radikale u. erzeugt bei 100—125° aus III in quantitativer Ausbeute im Verlauf von mehreren Tagen bis Wochen Methylkautschuk mit guten Eigenschaften. Der Einfl. von I auf IV ist der gleiche wie der von I auf III, jedoch ist die Geschwindigkeit der nicht katalysierten Dimerisierung von IV bei 100° genau so groß wie die von III bei 150°. Die Dimerisierungsrk. beeinflusst daher die Polymerisation von IV in viel stärkerem Maße als bei III. Polybutadien konnte nur mit einem Umsatz von 60% erhalten werden. Einige Verss. mit V zeigten, daß das Verh. von V zwischen dem von III u. IV liegt. II scheint bei der Dienpolymerisation viel weniger wirksam zu sein als auf Grund seines Verh. bei der Vinylpolymerisation erwartet wird. Die Aktivität von II auf Styrol (VI) ist ca. 100—1000mal größer als die von I auf VI. Vermutlich verursacht die größere Zahl der bei der schnellen Zers. von II erzeugten Radikale diesen Unterschied. I hat etwa den gleichen Einfl. auf die Polymerisation von VI, Acrylnitril u. Dienen. Dagegen ist der katalyt. Einfl. von II auf die Dienpolymerisation ca. 10000—100000mal kleiner als auf die Vinylpolymerisation. Dieser Unterschied wird durch den schnellen Verbrauch des Katalysators durch

Oxydation der Diene u. ihrer Polymerisate erklärt. Methylkautschuk u. Polyisopren gleichen Naturkautschuk, dagegen ist das unter vergleichbaren Bedingungen hergestellte Polybutadien hart, quillt etwas u. wird bei der Oxydation (Alterung) leicht spröde. (J. Polymer Sci. 1. 200—16. Mai 1946. Delft, Rubber Found.)

SCHÄFF. 7224

C. Koningsberger und G. Salomon, *Darstellung und Eigenschaften kautschukelastischer Polymerisate*. 2. Mitt. *Blockpolymerisation von Mischungen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Mischungen aus *Butadien* (I) bzw. *Dimethylbutadien* (II) u. verschied. Mengen *Styrol* (III) bzw. *Acrylnitril* (IV) wurden unter verschied. katalyt. Bedingungen [therm., mit Benzoylperoxyd bzw. Diazoaminobenzol (V)] bei 100° im Block polymerisiert. Die Bldg. cycl. Dimerer aus Dienen u. Vinylverb. findet in einigen Fällen viel stärker statt als die Dimerisierung der Diene für sich allein. Da diese letztere Addition auch eine Art von *DIELS-ALDER*-Rk. darstellt, kann man eine Reihe mit zunehmenden dienophilen Eigg. auf Grund eines Vgl. der Ausbeuten an cycl. Dimeren aufstellen (II: Isopren: I:III:IV = 1:2:3,5:3,5:15 bis 30). Ganz allg. nimmt die Bldg. von Dimeren beim Übergang von der therm. zur peroxyd. u. weiter zur V-Polymerisation ab bzw. die Ausbeute an Polymeren in dieser Reihenfolge zu. Löslichkeits- u. Quellungsunterss. zeigen, daß die I/III- bzw. I/IV- u. die II/IV-Polymerisate echte Mischpolymerisate sind. Die mechan. Eigg. der Mischpolymerisate aus I u. steigenden Mengen Vinylverb. ändern sich stufenweise von den Eigg. eines Kautschuks bis zu denen der reinen Polyvinylverbindungen. Mischpolymerisate aus I mit 30% III bzw. IV sind Buna S bzw. Perbunan sehr ähnlich. II/IV-Mischpolymerisate der gleichen Zus. bilden dagegen eine neue Klasse thermoplast. Kunststoffe, deren Elastizitätsbereich bei viel höheren Temp. liegt. (J. Polymer Sci. 1. 353—63. Okt. 1946.)

SCHÄFF. 7224

G. Salomon und G. Koningsberger, *Darstellung und Eigenschaften kautschukelastischer Polymerisate*. 3. Mitt. *Emulsionspolymerisation von Mischungen*. (2. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten die Mischpolymerisation von *Butadien* u. verschied. Mengen *Styrol* bzw. *Acrylnitril* (I) u. von *Dimethylbutadien* (II) mit I in Emulsion bei 18—50° unter verschied. katalyt. Bedingungen. Im Gegensatz zu Polyvinylverb. weisen Polydiene Doppelbindungen auf, welche zu einer sek. Umwandlung der ursprünglich gebildeten Polymerisate bei höheren Umsätzen führen. Der Einfl. verschied. Faktoren auf die Polymerisationsgeschwindigkeit, die Änderung des N<sub>2</sub>-Geh. der I-Mischpolymerisate u. die Abhängigkeit der Ausbeuten von der Reaktionszeit wurden untersucht. Durch Löslichkeits- u. Quellungsunterss. wurde das Vorhandensein echter Mischpolymerisate bewiesen. I/II-Mischpolymerisate bilden eine neue Klasse olefin. Thermoplasten, welche Guttapercha ähnlich sind. (J. Polymer Sci. 1. 364—79. Okt. 1946.)

SCHÄFF. 7224

F. H. Cotton, *Mischungsbestandteile, Beschleuniger, Antioxydantien und Weichmacher*. Fortschrittsbericht 1940 (144 Literaturhinweise) u. 1941 (145 Literaturhinweise). (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 59—71. 1940. 5. 49—57. 1941.)

WINIKER. 7226

Alan Speedy, *Die spezifische Oberfläche kolloider Kohlen*. 2. Mitt. (1. vgl. Rubber Age [London] 24. [1943.] 81.) Die Best. der mittleren Teilchengröße von Rußproben kann auf Grund der Messung der Porenweite an daraus hergestellten Diaphragmen nach *GERMAN* u. *MORRIS* erfolgen; die Adsorptionsmeth. mit N<sub>2</sub> hat sich in manchen Fällen als wenig geeignet erwiesen. (Rubber Age [London] 24. 114—16. Juli 1943.)

HENTSCHEL. 7226

Alan Speedy, *Die spezifische Oberfläche kolloider Kohlen*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Best. der Teilchengröße kann auch mit Hilfe des Elektronenmikroskops oder durch Beugungsaufnahmen mit Röntgen- oder Elektronenstrahlen erfolgen. (Rubber Age [London] 24. 136—38. Aug. 1943.)

HENTSCHEL. 7226

Alan Speedy, *Die spezifische Oberfläche kolloider Kohlen*. 4. Mitt. *Die elektronenmikroskopische Methode*. (3. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund elektronenmkr. Aufnahmen besitzen die Teilchen meist Kugelform u. ihr Durchmesser liegt im Bereich von 13 bis 274 m $\mu$ . (Rubber Age [London] 24. 162. Sept. 1943.)

HENTSCHEL. 7226

Alan Speedy, *Die spezifische Oberfläche kolloider Kohlen*. 5. Mitt. *Die Rolle der spezifischen Oberfläche in Reifenverstärkungen*. (4. vgl. vorst. Ref.) Es wird auf die Bedeutung der spezif. Oberfläche der Rußarten für die mechan. Eigg. des mit ihnen hergestellten vulkanisierten Kautschuks hingewiesen u. der Einfl. auf die Energieabsorption, die Zugfestigkeit, den Elastizitätsmodul sowie die Härte, Resistenz u. Plastizität hervorgehoben. (Rubber Age [London] 24. 182—84. Okt. 1943.)

HENTSCHEL. 7226



**Alan Speedy**, *Die spezifische Oberfläche kolloider Kohlen*. 6. Mitt. (5. vgl. vorst. Ref.) Auch hinsichtlich der Alterungseigg., des Füllvermögens u. des elektr. Widerstandes von vulkanisiertem Kautschuk zeigen die einzelnen Kohlearten je nach ihrer Oberflächenausbildung erhebliche Unterschiede. (Rubber Age [London] 24. 206. Nov. 1943.) HENTSCHEL. 7226

**B. S. Garvey jr. und J. A. Freese jr.**, *Einfluß von Ruß bei Reifenmischungen aus synthetischem Kautschuk*. 10 verschied. Rußtypen (20—75 Gew. %, bezogen auf Kautschuk) wurden bei dem amerikan. Standard-Butadien-Styrol-Kautschuk hinsichtlich der Verarbeitungseigg., dem Zngspannungs-Dehnungsverh., der Stand- u. Biegefestigkeit, Versprödung, Hysterese u. Härte des Kautschuks vergliechend untersucht. Die Befunde werden erörtert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1277 bis 1283. Nov. 1942. Akron, Ohio, B. F. Goodrich Co.) SCHÄFF. 7226

**Leonard H. Cohan und James F. Mackey**, *Die Leitfähigkeit von Werkstoffen für Gummireifen. Die Wirkung der Rußeigenschaften*. Mit einem von CABOT beschriebenen Gerät ausgeführte Verss. über die Einfl. der Eigg. von Ruß auf die elektr. Leitfähigkeit von Werkstoffen für Gummireifen zeigen: Die Leitfähigkeit steigt exponentiell in dem Maße, wie die Teilchengröße von Ruß sinkt. Die Leitfähigkeit nimmt auch zu, je mehr sich die Kristallstruktur des C der Graphitform nähert. Flüchtige Oberflächenbestandteile, wie KW-stoffe oder C-Oxyde, wirken isolierend u. vermindern daher die Leitfähigkeit. Die Beseitigung dieser Oberflächenbestandteile durch Erhitzen in einer nicht oxydierenden Atmosphäre kann die Leitfähigkeit auf mehr als das 10fache erhöhen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 806—08. Juli 1943. Chicago, Ill., Continental Carbon Co.) WESLY. 7226

**Leonard H. Cohan und Martin Steinberg**, *Leitfähigkeit von Reifenwerkstoffen. Natürlicher und synthetischer Kautschuk*. (Vgl. vorst. Ref.) Leitfähigkeitsbestimmungen von Kanalaruß in natürlichem u. aufgearbeitetem Kautschuk (I), Buna S, Thiokol N, Neopren GN (II) u. Butyl GR-I zeigen, daß der Logarithmus des elektr. Widerstandes linear mit zunehmender Korngröße fällt. Der Leitfähigkeit von  $C_2H_2$ -Ruß in diesen I-Arten kommt die von feinem Kanalaruß nahe, außer in II. Die Verwendung von feinem Kanalaruß in aufgearbeitetem I führt zu halbleitenden Werkstoffen mit einer Leitfähigkeit, die der von Werkstoffen mit  $C_2H_2$ -Ruß entspricht oder sie übertrifft. Zusätze von Stearinsäure u. Beschleunigern verbessern die physikal. Eigg. von I, der feinen Kanalaruß enthält. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 7—15. Jan. 1944.) WESLY. 7226

**Donald Parkinson**, *Die Verstärkerwirkung und andere Eigenschaften von Mischungskomponenten*. Vf. bespricht den Effekt von Füllstoffen, bes. von Verstärkerfüllstoffen, auf Kautschukvulkanisate. — 66 Literaturangaben. (Advances Colloid Sci. 2. 389—429. 1946. Birmingham, Dunlop Rubber Co. Ltd.) SCHÄFF. 7226

**H. C. Jones**, *Verstärkung von GR-S mit Zinkoxyd*. Die schlechten physikal. Eigg. von GR-S-Vulkanisaten mit hohem ZnO-Geh. können durch Mitverwendung von MgO verbessert werden (wahrscheinlich ist dies durch Bldg. unlösl. Mg-Seifen bedingt). Auch durch best. Weichmacher, wie Cumaron-Inden-Harze, welche anscheinend als Netzmittel für ZnO wirken, können die physikal. Eigg. verbessert werden. Schließlich muß dem Geh. an Beschleunigern u. S besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 641—48. Juli 1944. Palmerton, Pa., New Jersey Zinc Co.) WINIKER. 7226

**J. W. van Dalfsen**, *Die Eigenschaften von Kautschuk und ihre Abwandlungen*. Übersicht über die Vulkanisierung u. die damit zusammenhängenden Eigg., die chem., physikal. u. techn. Eigg. von Roh- u. vulkanisiertem Kautschuk u. die Faktoren, die die Abwandlungen dieser Eigg. bestimmen. — 59 Literaturangaben. (Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië 25. 295—361. 17/9. 1941. Buitenzorg, Proefstation West-Java, Afd. Rubber Res.) WESLY. 7228

**N. Sheppard und G. B. B. M. Sutherland**, *Einige Infrarotuntersuchungen der Vulkanisation von Kautschuk*. Infrarotabsorptionsspektren im Bereich von 2—18  $\mu$  wurden von Naturkautschuk, Naturkautschuk u. S u. /oder verschied. Beschleunigern (ZnO, Santocure u. Stearinsäure) sowie Naturkautschukmischungen mit Ruß jeweils vor u. nach der Vulkanisation bestimmt. Bei Naturkautschuk wurden neue Banden bei 3,1, 4,98 u. 16,6—17,7  $\mu$  festgestellt. Das Vorhandensein von Stearationen in Kautschukmischungen, denen ZnO u. Stearinsäure zugemischt worden waren, wurde nachgewiesen. Die Zumischung von Stearinsäure allein zu Naturkautschuk führt zu einer Bande (6,52  $\mu$ ), die mit der von Stearation übereinstimmt;

für diesen Befund kann aber keine Deutung gegeben werden. Vulkanisierter Kautschuk hat 2 Banden bei 10,4 u. 17  $\mu$ , die in unvulkanisiertem Kautschuk nicht vorhanden sind. Die 17  $\mu$ -Bande rührt wahrscheinlich von C-S-Bindungen her. Die Vulkanisation wirkt nur sehr wenig auf die C = C-Frequenz des Kautschuks bei 6  $\mu$  ein, so daß eine beträchtliche Zahl von Doppelbindungen in hochvulkanisiertem Kautschuk vorhanden zu sein scheint. Ruß ruft im Spektr. von vulkanisiertem oder unvulkanisiertem Kautschuk keine deutliche Änderung hervor, die von anderen Effekten als durch Lichtstreuung verursacht wird. Die Änderung dieser Lichtstreuung mit der Wellenlänge zeigt, daß die Größe des Rußaggregats im Kautschuk im Bereich von 1  $\mu$  liegt. — Diskussionsbemerkungen. (Trans. Faraday Soc. 41. 261—79. April/Mai 1945. Cambridge, Labor. of Physical Chem.)

SCHÄFF. 7228

**P. L. Bruce, R. Lyle und J. T. Blake**, *Vulkanisationswärme von synthetischen Kautschuksorten*. Bei der Vulkanisation von natürlichem Kautschuk tritt eine erhebliche Wärmetönung auf, die durch den Ablauf zweier nacheinander eintretenden Rkk. entsteht. Bei niedrigen S-Gehh. entsteht ein Weichgummi, dessen Bldg. keine nennenswerte Wärme freimacht; wird der S-Geh. erhöht, so entsteht Hartgummi, was mit einer starken Wärmeentw. verbunden ist. Vff. untersuchen die Verhältnisse bei synthet. Kautschuk (*Buna S*, *Buna N*, *Butyl* u. *Neopren*). Die Ergebnisse zeigen, daß die Vulkanisationswärmen von natürlichem Kautschuk u. *Buna S* nahezu gleich sind. Die Grenze zwischen der Bldg. von Weich- u. Hartgummi liegt bei 2% S-Gehalt. Die Ggw. eines Beschleunigers (*Santocure*) im *Buna S* hat kaum eine Wrkg. auf die Vulkanisationswärme. Zugabe von Ruß setzt sie herab. In einem Ansatz mit 10% S wird sie linear mit der Rußmenge herabgesetzt. Bei *Buna N* (*Hycar OR—15*) tritt die Hartgummibldg. erst ab 10% S-Geh. hervor. Die Vulkanisationswärme von *Butylkautschuk* (I) ist gleich der eines natürlichen Kautschuks, der 0,6% S enthält. Reagiert ein S-Atom pro Doppelbindung, so errechnet sich ein Geh. von 0,72%. Während der Vulkanisation von I mit p-Chinondioxim u. PbO<sub>2</sub> entsteht eine beträchtliche Wärmemenge durch eine Nebenrk. dieser Agentien. Die Vulkanisationswärme von Neopren GN entspricht der von „smoked sheets“, die 4,5% S enthalten. Zugabe von ZnO u. MgO setzt die Wärme herab. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 37—39. Jan. 1944. Cambridge, Mass., Simplex Wire and Cable Co.)

SCHIPKE. 7228

**La Verne E. Cheyney und Robert W. Duncan**, *Temperaturkoeffizient der Vulkanisation von Buna S*. Vff. untersuchen den Temp.-Koeff. von *Buna S* während der Vulkanisation. Verwendet wurden eine reine Gummiprobe, sowie eine mit n. u. Gasruß gefüllte. Die übrigen Bestandteile im Rezept waren gleich. Der S-Geh. variierte zwischen 1 u. 5%, u. die Proben wurden verschied. Zeit bei 270, 280, 290 u. 300° F behandelt. Es wurde die maximale Verlängerung gegen die Zeit halblogarithm. aufgetragen u. der Temp.-Koeff. aus der Steigung der entstehenden Geraden errechnet. Die ermittelten Koeffizienten sind tabellar. zusammengestellt. 5 Figuren, 3 Tabellen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 33—36. Jan. 1944. Akron, Ohio, Goodyear Tire and Rubber Co. und Firestone Tire and Rubber Co.)

SCHIPKE. 7228

**B. M. Sturgis, A. A. Baum und J. R. Vincent**, *Wärmebeständigkeit von GR-S*. Zur Erzielung von GR-S-Vulkanisaten größerer Wärmebeständigkeit wird empfohlen, an Stelle von S *Dinitrolyl* (I) als Vulkanisationsmittel zu benutzen. Eine einfache Zugabe von I zu S als Vulkanisationsmittel enthaltenden GR-S-Mischungen hatte nicht den gewünschten Erfolg. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 348—51. April 1944. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Jackson Laboratory.)

WINIKER. 7228

**Leonard H. Cohan und Martin Steinberg**, *Ermittlung der Vulkanisationsgeschwindigkeit bei natürlichem und synthetischem Kautschuk*. Das Zugfestigkeitsverhältnis (tensile ratio, Zugfestigkeit bei zu niedrigem Vulkanisationsgrad dividiert durch maximale Zugfestigkeit) ist ein brauchbarer Index der Vulkanisationsgeschwindigkeit. Der zu niedrige Vulkanisationsgrad ist zweckmäßiger für 60% der maximalen Zugfestigkeit (nach durchschnittlich  $\frac{1}{4}$  der Vulkanisationszeit für maximale Zugfestigkeit). Die Vorteile dieser Best.-Meth. werden erörtert u. an Beispielen für natürlichen u. synthet. Kautschuk (GR—S) belegt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 15—20. 25/1. 1944. Chicago, Ill., Continental Carbon Co.)

SCHÄFF. 7228

—, *Untersuchungen an Bleititanat als Kautschukpigment*. Pb-Titanat (I) ist in der Farbenindustrie als cremefarbenes Pigment mit hoher UV-Absorption be-



kannt. Der Vf. untersucht, ob I auch als Kautschukpigment geeignet ist. Es scheint nach Verss. als Vulkanisationsbeschleuniger zu wirken. Das verwendete Titanat handelsüblicher Qualität enthält Spuren Pb-Monoxid, das sich in PbS umsetzt u. dem Vulkanisat eine schmutzige Farbe verleiht. Dieser Effekt würde bei Verwendung eines reinen Präp. verschwinden. Setzt man mit I hergestellte Vulkanisate einer UV-Bestrahlung aus, so zeigt sich, daß das Titanat eine Oberflächenschädigung des Kautschuks nicht verhindert. (Res. Assoc. Brit. Rubber Manufacturers, Summary current Lit. 13. 107—08. Sept. 1944.) CANTOW. 7228

**George R. Vila**, *Wirkung organischer Beschleuniger in Buna S*. Zunächst werden die Eig. von Naturkautschuk- u. Buna-S (I)-Vulkanisaten vergleichend gegenübergestellt. Da bei I die Versprödungsneigung u. Wärmetönung offensichtlich die Hauptnachteile darstellen, wurde bei der hier durchgeführten Unters. in erster Linie der Einfl. verschied. Vulkanisationsbeschleuniger auf diese Eig. ermittelt. Die Möglichkeit der Verwendung von Dithiocarbamaten als Hauptbeschleuniger ist von bes. Bedeutung, da dadurch die langsame Vulkanisation von I verbessert werden kann, ohne daß übermäßig große Beschleunigerkonz. notwendig werden, welche die Zugfestigkeit nachteilig beeinflussen u. Versprödung verursachen. Niedere S-Konz. sind angebracht, wenn man große Alterungsfestigkeit verlangt. N. S-Gehh. von ca. 2% müßten für fast alle Mischungen, bei denen niedrige Hysteresewerte unwesentlich sind, genügen. Die Möglichkeit, mit S-Konz. etwas über 2% auszukommen u. da mit gleichzeitig die Beschleunigung entsprechend zu red., um niedrigste Hysteresewerte u. Versprödungsneigung zu erreichen, wird für eine exakte Prüfung vorgeschlagen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1269—76. Nov. 1942. Naugatuck, Conn., U. S. Rubber Co., Naugatuck Chem. Div.) SCHÄFF. 7228

**J. Le Bras**, *Meinungen über Wirkung der Phenolalkohole*. Gegenüber der von verschied. Forschern vertretenen Anschauung, daß bei der Umsetzung von Phenolalkoholen mit Kautschuk Chromanderivv. entstehen, wird darauf hingewiesen, daß das Bis-[2-oxy-3-methylphenyl]-methan bei 200° den Kautschuk vulkanisiert, aber keinen Chromanring bilden kann. Dies kann nur mit einer Methylenchinon-bldg. erklärt werden. (Rev. gén. Caoutchouc 22. 89—90. April 1945.) OVERBECK. 7228

**Henry P. Stevens**, *Aktivatoren für die photochemische Gelbildung von Kautschuk*. 1. Mitt. Vf. untersuchte die Wirksamkeit einer Reihe von Aktivatoren für die photochem. (durch Sonnenbestrahlung) ausgelöste Gelbldg. von Kautschuk. Im Gegensatz zu früheren Befunden erwiesen sich O<sub>2</sub> u. S als Aktivatoren; wie bei der therm. Vulkanisation wird S vom Kautschuk gebunden. Mol. O<sub>2</sub> ist sehr akt. u. vergleichbar mit Chinon- oder Peroxydsauerstoff. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 135—38. Mai 1945. Redisham, England.) SCHÄFF. 7228

**Henry P. Stevens**, *Aktivatoren für die photochemische Gelbildung von Kautschuk*. 2. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Besprochen wird die photogelierende Wrkg. der bekannten Antoxydantien, Amine u. Phenole, sog. Acceletatoren, Prooxygene wie Cu- u. Co-Oleat u. vulkanisierende Mittel (S, O, Trinitrophenol). In Tabellen u. Kurven werden die Beziehungen zwischen Konz. des Geliermittels u. Gelierzeit dargelegt. Überschreiten des optimalen Zusatzes führt in der Regel zur intensiven Abnahme der Koagulation. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 312—15. Nov. 1945.) GRIMME. 7228

**Henry P. Stevens**, *Photogele und Photovulkanisate von Kautschuk*. (Vgl. vorst. Reff.) Die Bldg. von Gelen bzw. die Vulkanisation von Kautschuk durch Lichteinw. werden erörtert. Aktivatoren (Sensibilisatoren) setzen sich mit dem Kautschuk zu unlösl. Prodd. (Gelen) um. Vulkanisation tritt dann ein, wenn die Aktivatoren gleichzeitig katalyt. eine Vernetzung bewirken. Der Mechanismus dieser Rkk. u. die Eig. der Endprodd. der photochem. Vulkanisation werden besprochen. (Advances Colloid Sci. 2. 363—88. 1946.) SCHÄFF. 7228

**J. P. Haworth** und **F. P. Baldwin**, *Eigenschaften und Herstellung von Mischungen des Butylkautschuks*. Die Eig. (Alterungsbeständigkeit, Säure-, Alkali- u. O<sub>3</sub>-Festigkeit) von Butylkautschuk (I), die mit dem chem. u. strukturellen Aufbau des I zusammenhängen, werden erörtert. Für I-Typen mit verschied. Mol.-Gew. u. Sättigungsgrad werden Eig.-Werte der Mischungen angegeben. Die S-Vulkanisation erfordert im allg. akt. Beschleunigung durch z. B. Tetramethylthiuramdisulfid. Von den untersuchten Pigmenten eignen sich am besten Ofenruß u. Flammruß. Das Einarbeiten von Elastifikatoren, wie aromat. Äthern, verbessert die Hysterese-

u. Verarbeitungseigg. des I. Anwendungsbeispiele, wie Schläuche für Reifen, werden angegeben. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1301—08. Nov. 1942. Elizabeth, N. J., Standard Oil Developm. Co.) SCHÄFF. 7230

**D. B. Forman**, *Wärmefestigkeit von Neopren-GN-Vulkanisaten*. (Vgl. C. 1947. 404.) Neopren GN (I)-Mischungen müssen mindestens 40 Min. bei 153° vulkanisiert werden, um maximale Wärmefestigkeit zu erreichen. Solche Vulkanisate zeigen die geringste Änderung der physikal. Eigg. bei längerer Temp.-Einwirkung. Grundsätzlich gelten die Befunde für alle Neoprentypen. Die physikal. Eigg. können durch den Geh. an Füllstoffen u. Weichmachern in der Mischung eingestellt werden. Alle Rezepturen für I müssen Alterungsschutzmittel u. Metalloxyd enthalten. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 952—57. Sept. 1943. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co.) SCHÄFF. 7230

**S. M. Martin jr. und A. E. Laurence**, *Mischungen von Thiokol FA mit Neopren GN, Hycar OR-15 und Perbunan 26*. Vff. untersuchten die Eigg. von Mischungen aus Thiokol FA (I) u. Neopren GN, Hycar OR-15 bzw. Perbunan 26. I ist mit allen diesen synthet. Kautschuktypen in allen Mischungsverhältnissen verträglich, jedoch ändern sich die gemessenen Eigg., wie Verarbeitbarkeit, Diffusion u. Quellung bei arom. Treibstoffen, Zugfestigkeit, Einreißfestigkeit, Kältefestigkeit bei den Mischungen nicht linear mit der Zusammensetzung. Auf diese Tatsache muß die Rezeptur abgestimmt werden. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 986—91. Sept. 1943. Trenton, N. J., Thiokol Corp.) SCHÄFF. 7230

**Hugh Winn und J. Reid Shelton**, *Zerstörung von GR-S-Laufflächenmischungen durch Ermüdung*. Verwendet wird eine Mischung aus 100 (Teilen) GR-S, 50 Kanaruß, 5 Bardol, 1,5 Fettsäure, 5 ZnO, 1,2 Santocure u. 2 S u. ein Biegunsmesser nach DE MATTIA. Untervulkanisierte Proben zeigen gute Biegungsfestigkeit, die sich bei höherem Vulkanisationsgrad rasch vermindert u. bei optimaler Vulkanisation ein Gleichgewicht erreicht, das sich mit Übervulkanisation nur noch wenig ändert. Die Versuchtemp. (23—80°) ist wichtig, je höher sie ist, desto schlechter sind die Biegungeigenschaften. Im Gegensatz zu Naturkautschuk beeinflußt das Alterungsschutzmittel Phenyl- $\beta$ -naphthylamin das Verh. der Mischung in N<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> enthaltenden N<sub>2</sub> nicht. Die krit. O<sub>2</sub>-Menge ist ca. 0,3 Vol-% in N<sub>2</sub>, oberhalb deren die Biegungsfestigkeit absinkt, vermutlich greift der O<sub>2</sub> an den Punkten maximaler Spannung, wo sich bei der Biegung die höchsten Temp. entwickeln, an. (Rev. gén. Caoutchouc 23. 201—04. Aug. 1946.) M. PANKOW. 7230

**A. E. T. Neale**, *Chemische und physikalische Eigenschaften von vulkanisiertem Kautschuk*. Fortschrittsbericht 1940 (27 Literaturhinweise) u. 1941 (39 Literaturhinweise). (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 75—77. 1940. 5. 60—63. 1941.) WINIKER. 7230

**W. Knight**, *Fasern und Textilien*. (Vgl. C. 1940. I. 3585.) Fortschrittsbericht 1940, betreffend die Eigg. von Baumwolle, Reyon, Nylon im Hinblick auf ihre Verwendung in der Kautschukindustrie. — 13 Literaturhinweise. (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 72—74. 1940.) WINIKER. 7230

**W. Knight**, *Fasern und Textilien*. (Vgl. vorst. Ref.) Fortschrittsbericht 1941. — 22 Literaturhinweise. (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 5. 58—59. 1941.) WINIKER. 7230

**J. G. Mackay**, *Reifen*. Fortschrittsbericht 1940. — 52 Literaturhinweise. (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 78—84. 1940.) WINIKER. 7230

**H. Stanley**, *Reifen*. (Vgl. vorst. Ref.) Fortschrittsbericht 1941. — 44 Literaturhinweise. (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 5. 64—70. 1941.) WINIKER. 7230

**G. F. Payne**, *Treibriemen*. Fortschrittsbericht 1940. (45 Literaturhinweise) u. 1941 (37 Literaturhinweise). (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 85—92. 1940. 5. 71—76. 1941.) WINIKER. 7230

**J. Kirkwood**, *Gummischläuche und -rohre*. Fortschrittsbericht 1940. — 21 Literaturhinweise. (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 93—95. 1940.) WINIKER. 7230

**J. Kirkwood**, *Schläuche*. (Vgl. vorst. Ref.) Fortschrittsbericht 1940. — 21 Literaturhinweise. (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 5. 77—79. 1941.) WINIKER. 7230

**H. A. Daynes**, *Kabel und elektrische Isolierung*. Fortschrittsbericht 1940 (98 Literaturhinweise) u. 1941 (129 Literaturhinweise). (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 96—104. 1940. 5. 80—88. 1941.) WINIKER. 7230



**R. C. Davies, Fußbekleidung.** Fortschrittsbericht 1940 (12 Literaturhinweise) u. 1941 (12 Literaturhinweise). (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 105—07. 1940. 5. 89—91. 1941.)  
WINIKER. 7230

**J. P. Griffiths, Spiele, Sportartikel, Spielwaren.** Fortschrittsbericht 1940 (61 Literaturhinweise) u. 1941 (65 Literaturhinweise). (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 108—11. 1940. 5. 92—95. 1941.)  
WINIKER. 7230

**H. Rogers, Maschinenteile aus Gummi.** Fortschrittsbericht 1940 (64 Literaturhinweise) u. 1941 (88 Literaturhinweise). (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 112—17. 1940. 5. 96—102. 1941.)  
WINIKER. 7230

**G. E. Coombs, Straßen(bau).** Fortschrittsbericht 1940 über die Verwendung von Gummi im Straßenbau (4 Literaturhinweise) u. 1941 (9 Literaturhinweise). (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 118. 1940. 5. 103—04. 1941.)  
WINIKER. 7230

**J. Kirkwood, Fußbodenbelag aus Gummi.** Fortschrittsbericht 1940. — 18 Literaturhinweise. (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 119—21. 1940.)  
WINIKER. 7230

**J. Kirkwood, Fußbodenbelag.** (Vgl. vorst. Ref.) Fortschrittsbericht 1941. — 14 Literaturhinweise. (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 5. 105—06. 1941.)  
WINIKER. 7230

**C. R. Pinnell, Medizinische (Gummi)waren.** Fortschrittsbericht 1940 (56 Literaturhinweise) u. 1941 (43 Literaturhinweise). (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 122—25. 1940. 5. 107—09. 1941.)  
WINIKER. 7230

**W. N. Lister, Kautschuk und Textilien enthaltende Artikel, Lösungsmittel, (sonstige) Kautschuk enthaltende Artikel.** (Vgl. C. 1940. I. 3536.) Fortschrittsbericht 1940 (19 Literaturhinweise) u. 1941 (23 Literaturhinweise). (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 126—28. 1940. 5. 110—12. 1941.)  
WINIKER. 7230

**J. D. Campbell, Schaumgummi.** Fortschrittsbericht 1940. — 20 Literaturhinweise. (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 129—30. 1940.)  
WINIKER. 7230

**W. D. Guppy, Schaumgummi.** (Vgl. vorst. Ref.) Fortschrittsbericht 1941. — 27 Literaturhinweise. (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 5. 113—14. 1941.)  
WINIKER. 7230

**B. L. Davies, Hartgummi.** Fortschrittsbericht 1940 (60 Literaturhinweise) u. 1941 (56 Literaturhinweise). (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 131—35. 1940. 5. 115—18. 1941.)  
WINIKER. 7230

**F. H. Cotton, Fabrikationsverfahren und -materialien unter Einschluß der Behandlung von Rohkautschuk in der Fabrik und der Behandlung von vulkanisiertem Kautschuk.** Fortschrittsbericht 1940 (81 Literaturhinweise) u. 1941 (64 Literaturhinweise). (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 136—41. 1940. 5. 119—25. 1941.)  
WINIKER. 7230

**Irven B. Prettyman, Thermischer Abbau von Vulkanisaten aus Natur- und synthetischem Kautschuk.** Vf. beschreibt eine Meth. zur Ermittlung der Zers.-Temp. von Kautschuk, wobei die Bldg. von Poren in Kautschukwürfeln, die in fl. Metall eintauchen, ausgewertet wird. Der Einfl. der Zumischung von ZnO, Vulkanisationsbeschleunigern u. Weichmachern zu einem Kautschuk-S-Vulkanisat auf die Zers.-Temp. wurde bestimmt. Verschied. Vulkanisationsbeschleuniger wurden in Laufflächen-, Karakasse- u. Weichgummimischungen vergleicht untersucht. Der Einfl. des S- u. Rußge. wurde ermittelt u. verschied. Kautschuktypen (Naturkautschuk, Kautschukregenerat, Guayule-Kautschuk, Buna, Neopren GN) untersucht. Die Befunde über die Zers.-Temp. in Abhängigkeit der verschied. Faktoren wurden ausgewertet u. erörtert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1294—98. Nov. 1942. Akron, Ohio, Firestone Tire & Rubber Co.)  
SCHÄFF. 7230

**W. A. Ladd, Elektronenmikroskopische Untersuchung des kolloiden Rußes in Kautschukvulkanisat.** Neue Verff. für elektronenmkr. Unterss. von koll. Ruß in vulkanisiertem natürlichen u. synthet. Kautschuk werden beschrieben. Damit hofft Vf. die Mikromorphologie von rußverstärktem Kautschuk, den Einfl. der Rußteilchengröße u. -struktur u. des Unterschieds der Polymeren auf die Kautschuk-Ruß-Bindung sowie den Effekt der Verarbeitung u. anderer Faktoren zu ermitteln. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 642—44. 20/10. 1944. Brooklyn, N. Y., Columbus Carbon Co.)  
SCHÄFF. 7230

**W. H. Willott, Prüfungen der Lichtbeständigkeit von Kautschuken mit verschiedenen Lichtquellen.** Vf. prüft in Zusammenarbeit mit einigen Lampenfabrikanten den Einfl. von Tageslicht u. künstlichen Lichtquellen (Kohlebogenlampen,

Hochintensitäts-Kohlebogenlampen u. Hg-Dampflampen) auf die Farbe von vulkanisiertem Kautschuk, dem organ. Pigmente oder andere lichtempfindl. Zusätze beigemischt sind. Die Belichtung im hochintensiven Kohlebogen entspricht am besten der im Tageslicht. Es muß darauf geachtet werden, daß die Temp. der belichteten Proben 30° nicht übersteigt. Wegen ihres starken Linienspektrums sind Hg-Dampflampen in der Regel zur Prüfung der Lichtbeständigkeit von Kautschuk nicht geeignet. Vf. gibt eine Reihe von Versuchsergebnissen an u. diskutiert sie. (Res. Assoc. Brit. Rubber Manufacturers, Summary current Lit. 13. 89—97. Aug. 1944.) CANTOW. 7230

Ross E. Morris, Philip Mitton, Juan C. Monterroso und Theodore A. Werken-thin, *Einfluß von Petroleumprodukten auf Buna-S-Vulkanisate*. Bei Einw. von Petroleumprodd., bes. von niedrigsd. Fraktionen, erleiden Buna-S-Vulkanisate einen deutlichen Rückgang der Einreißfestigkeit. Die üblichen Tests für Quellung u. Zugfestigkeitsverlust bei Einw. von Petroleumprodd. führen bei Buna-S-Vulkanisaten zu Fehlschlüssen, da sie keinen Hinweis auf das Versagen geben. Wenn folgende 3 Bedingungen gleichzeitig vorliegen, werden schlechte Einreißfestigkeiten erhalten: Rißbildg., Benetzung mit Petroleumprodd. sowie stat. oder dynam. Biegebeanspruchung. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 646—49. Juni 1943. Mare Island, Calif., Navy Yard, Rubber Labor.) SCHÄFF. 7230

—, *Gasdurchlässigkeit von Gummifabrikaten*. Nach einer nicht näher beschriebenen Meth. des Bureau of Standards wird die Gasdurchlässigkeit verschied. Gummisorten untersucht. Neopren zeigt nur  $\frac{1}{4}$  der Durchlässigkeit von natürlichem Kautschuk (I). Die meisten künstlichen I-Sorten sind weniger durchlässig als Natur-I. GR-S u. Buna S zeigen nahezu den gleichen Wert. Die Durchdringung von I steht bei He, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> in dem Verhältnis 0,66, 1, 2,9. Ähnlich verhalten sich die meisten Kunst-I-Sorten. Jedoch zeigen Mischpolymere von Butylen u. Acrylnitril gleiche Durchlässigkeit für alle 3 Gase u. bei Butyl-I (GR-I) sowie bei nichtvulkanisiertem elastomerem Polyisobutylene (Vistanex) ist das Verhältnis umgekehrt. Der Unterschied wird darauf zurückgeführt, daß sich CO<sub>2</sub> in dem noch ungesättigten I besser löst als in dem weitgehend abgesättigten u. indifferenten Butyl-I u. Vistanex. (J. Franklin Inst. 238. 211—12. Sept. 1944.) WIECHERT. 7230

B. S. Garvey jr., H. M. Whitlock und J. A. Freese jr., *Verarbeitungseigenschaften von synthetischem Kautschuk für Reifen*. Zur Bewertung der Verarbeitungseigg. von rohem synthet. Kautschuk u. von Vulkanisationsmischungen werden Laboratoriumsprüfungen angegeben. Die Ergebnisse der Messungen der MOONEY-Viscosität an rohem Kautschuk u. der GOODRICH-Plastizität an Mischungen sowie ein spezieller Spritzttest werden im Hinblick auf die prakt. Auswertbarkeit erörtert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1309—12. Nov. 1942. Akron, Ohio, B. F. Goodrich Co.) SCHÄFF. 7230

A. R. Kemp, J. H. Ingmanson, J. B. Howard und V. T. Wallder, *Buna S zur Isolierung von Drähten*. Zwischen der Feuchtigkeitsaufnahme von Buna S (I) u. dem Isolationswiderstand daraus hergestellter Vulkanisate besteht eine allg. Beziehung. Die DK. u. der Verlustfaktor von nicht vulkanisiertem u. von vulkanisiertem I entsprechen den für Naturkautschuk (II) gefundenen Werten. Nicht vulkanisierter I besitzt eine geringere Durchschlagsfestigkeit als nicht vulkanisierter II. Die Durchschlagsfestigkeit von vulkanisiertem I hingegen entspricht der von vulkanisiertem II. Die Zugfestigkeit von vulkanisiertem I war niedriger als bei II. Ebenso war der Modul von I beträchtlich kleiner, nicht hingegen der Dehnungswert. Hinsichtlich Zugfestigkeit, Modul u. Kompressionsbeständigkeit wies I nach künstlicher Alterung bessere Werte auf als II. Zur Erzielung einer guten Kältebeständigkeit wird geraten, I-Sorten zu verwenden, deren Styrolgeh. 35% nicht überschreitet. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 361—69. April 1944. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laboratories, Inc.) WINKER. 7230

Harry J. Marx und Stanley S. Kogut, *Neue Wege zu Kautschukerzeugnissen für große Höhen*. Es wird festgestellt, daß es noch nicht gelungen ist, Kautschukwaren herzustellen, die alle die Anforderungen gleichzeitig erfüllen, die die Luftfahrt in großen Höhen an sie stellt, während die Einzelanforderungen sich jeweils erfüllen lassen. So z. B. sind die kältebeständigen Mischungen zumeist zu weich, u. die genügend harten sind nicht kältebeständig. Die bisherigen Vorschriften sind unvollständig, weil sie nichts über die Dauer der Kälteeinw. angeben. Es wird eine Prüfung mit dem Shore-Durometer u. eine näher beschriebene Biegerißprüfung vorgeschlagen. Hierzu mehrere Abbildungen. Naturkautschuk-Mischungen haben die schlechteste Kältebeständigkeit. Wesentlich besser ist Neoprene FR. Dazwischen



liegen die Bunaqualitäten, wobei *Buna N* mit geringem Acrylnitrilgeh. besser ist als *Buna S*. *Hycar* wird zwar frühzeitig hart, aber spät spröde. *Thiokol FA* hat zwar auch einen hohen F., kühlt aber nur langsam aus. *Polyvinylchloride* eignen sich bedingt bei Verwendung geeigneter Weichmacher u. haben gute elektr. Eigenschaften. *Butyl* ähnelt in seinen Eigg. dem Kautschuk. (Aviation [New York] 42. 152—54. 288—93. 295. Sept. 1943.) OVERBECK. 7230

**J. R. Scott und B. E. Waye**, *Die Prüfung von Verbindungsstücken aus Kautschuk bei Heißwasserleitungen*. Vff. untersuchen die Beständigkeit von Dichtungsringen aus Kautschuk in Heißwasserleitungen bei einer Temp. von annähernd 100°. Sie geben geeignete Prüfmethode(n) u. referieren Prüfergebnisse. (Res. Assoc. Brit. Rubber Manufacturers, Summary current Lit. 13. 101—06. Sept. 1944.) CANTOW. 7230

**Adrien Hachl**, *Die Mischungsbestandteile und ihre Auswirkungen*. 3. Mitt. *Die Rolle des Regenerats*. (2. vgl. Rev. gén. Caoutchouc 21. [1944.] 111, vgl. auch C. 1946. I. 1638.) Aus eingehenden Verss., die durch Tabellen u. Diagramme erläutert werden, wurden folgende Erkenntnisse gewonnen: Das Regenerat wirkt als Verteiler u. kürzt die Mischzeit ab. Es wirkt ausgleichend, so daß bei einem Geh. von 10—30% die Plastizität des Kautschuks ohne Einfl. bleibt auf die Mischzeit u. auf den Kraftverbrauch, im Vulkanisat ferner auf die Bruchdehnung, Härte u. Alterungsbeständigkeit. Seine Verwendung empfiehlt sich daher auch dann, wenn der Preis des Regenerats dem des Rohkautschuks nahekommt. (Rev. gén. Caoutchouc 22. 73—81. April 1945. Inst. français du Caoutchouc.) OVERBECK. 7232

**E. de Wildeman**, *Ist Guttapercha ein Produkt von definierter Zusammensetzung?* Zusammenfassende Übersicht über Guttapercha führende Pflanzen unter bes. Berücksichtigung der Palaquium-Arten u. allg. Behandlung der aufgeworfenen Frage. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 30. 93—112. 1944.) ULMANN. 7240

**W. J. S. Naunton**, *Prüfgeräte und Prüfverfahren außer solchen für Latex*. Fortschrittsbericht 1940 (26 Literaturhinweise) u. 1941 (33 Literaturhinweise). (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 4. 55—58. 1940. 5. 42—48. 1941.)

WINIKER. 7248

**R. P. Allen**, *Technische Mikroskopie in der Kautschukindustrie*. Vf. spricht dem Mikroskop in der Hand des vielseitig versierten Untersuchers größte Bedeutung zu u. bringt eine erhebliche Anzahl prakt. Beispiele für die Arbeitsweise u. den Arbeitsbereich des Prüfers. Obwohl aus der Gummiindustrie ausgewählt, geben die Fälle Anregungen auch für verwandte Industrien. Im einzelnen werden erwähnt: Best. von Teilchengröße u. Teilchengestalt bei techn. Rußen u. Zinkoxyden (Rohstoffkontrolle), Beobachtung der Dispergierung von Pigmenten in Kautschukpräpp. (Fertigungskontrolle), Zusammenhang zwischen Aufbau u. Eigg. (Reifenindustrie: Imprägnierung des Karkassengewebes mit Kautschuk u. Bindung des Gummis an die Faser), die Behebung von Fertigungsfehlern u. techn. Schwierigkeiten (Fremdkörper, Verunreinigungen, Oberflächenfehler, Ausblühungen, Ausscheidungen, Kontrolle fehlaufender Rkk.), die Stützung der chem. Analyse von Konkurrenzprodd. durch Ermittlung der Provenienz u. Sorte von chem. ermittelten Komponenten. — Zahlreiche Mikrofotos u. Literaturhinweise. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 740—50. 15/9. 1942. Akron, Ohio, B. F. Goodrich Co.)

DANNENBAUM. 7248

**Ferdinand W. Haasis**, *Anfärben von Kautschuk in gemahlenen und gewalzten Pflanzengeweben*. Zum raschen mkr. Nachw. von Kautschuk (I) in zerkleinerten Guayuleproben erwies sich Anfärbung mit *Sudan IV-Jodgrün-Mischung* als geeignet. I färbt sich karminrot, während Lignin u. Cellulose eine bläulich grüne oder blaugrüne Farbe annehmen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 480—81. Juli 1944. Salinas, Calif., Bureau of Plant Industry, Soils and Agricult. Engineering.)

WINIKER. 7248

**H. A. Laitinen, A. S. O'Brien und Stanley Wawzonek**, *Bestimmung des 4-Vinyl-1-cyclohexens (dimer. Butadiens) in zurückgewonnenem (Latex-) Styrol*. Das zu analysierende Styrol wird mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. 5 cm<sup>3</sup> (= 8 g) davon werden in einen 50 cm<sup>3</sup>-Meßkolben eingewogen u. der Kolben mit Dioxan aufgefüllt. Die Lösung wird in einen 300 cm<sup>3</sup>-Rundkolben mit am Schriff angesetztem Rückflußkühler übergeführt. Nach Zugabe von 6 g Na in 3 bis 4 Stücken wird 1 Std. unter gelegentlichem Schütteln am Rückflußkühler erhitzt. Dabei wird das Styrol polymerisiert. 5 cm<sup>3</sup> der durch Abzentrifugieren geklärten Lsg. werden in einen 125 cm<sup>3</sup>-Erlenmeyerkolben mit Glasstopfen übergeführt, in

dem sich 5 cm<sup>3</sup> Eisessig befinden. Das Gemisch wird mit Eis gekühlt, 20 cm<sup>3</sup> 0,1 mol. Jodmonochloridlg. dazu pipettiert u. 20—30 Min. im Dunkeln bei 0° stehengelassen. Dabei werden 97% der Doppelbindungen mit Halogen abgesättigt. Der Halogenüberschuß wird anschließend nach Zugabe von 15 cm<sup>3</sup> 15%ig. KJ-Lsg. hintereinander mit 0,1 n Na-Thiosulfat titriert (B cm<sup>3</sup>). Nebenher Blindprobe mit reinem Styrol (A cm<sup>3</sup> Na-Thiosulfat). % Vinylcyclohexen =  $(A-B) \cdot N \cdot 27,0/S \cdot 0,97$  (N = Norm. Faktor der Thiosulfatlsg.). Empfindlichkeit 0,2%, Genauigkeit: 0,2% absol. bei 1—20% Vinylcyclohexen-Geh. des Styrols. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 769—72. Dez. 1945. Urbana, Ill., Univ., William Albert Noyes Labor.) H. J. SCHENCK. 7248

**H. P. Burchfield**, *Identifizierung von natürlichem und synthetischem Kautschuk*. Zur Identifizierung von Weichgummivulkanisaten aus Naturkautschuk, Buna S, Buna N, Butylkautschuk, Neopren GN, Chloropren-Nitril-Polymeren, Polyvinylchlorid bzw. Polyvinylacetat wurde eine Meth. entwickelt, die auf der qualitativen Best. des pH-Wertes u. der Messung des spezif. Gewichts der Pyrolyseprodd. der Vulkanisate beruht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 424—26. Juli 1944. Rev. gén. Caoutchouc 22. 98—100. Mai 1945. Nangatuck, Conn., U. S. Rubber Co., Nangatuck Chemical Division, Development Department.) WINIKER. 7248

**L. F. C. Parker**, *Identifizierung von rohen und vulkanisierten kautschukähnlichen Polymeren*. 1. Mitt. „Reaktionszeit“ in einer Mischung aus Salpeter- und Schwefelsäure. Die Zeit bis zum Beginn der Zers. von Elastomeren in einer HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Mischung („Reaktionszeit“) dient als einfache u. verlässliche Meth. zur Identifizierung der Kautschuktypen. Bei Perbunan (I), Buna S (II) u. Butylkautschuk (III) genügt diese Best.-Methode. Andere Typen, wie Chloroprene, Thioplaste u. Naturkautschuk erfordern noch zusätzliche Nachweismethoden. Ein gewisser Hinweis über die Mengenverhältnisse in bin. Systemen bekannter Kautschuktypen wird ebenfalls erhalten. Der Einfl. der Temp. (40 u. 70°), der Acetonextraktion zur Entfernung von Weichmachern, der Füllstoffe u. der Säurezus. wurde untersucht. — In eine 40 bzw. 70° warme Mischung aus gleichen Vol.-Teilen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HNO<sub>3</sub> (D. 142) wird eine ca. 1 mm<sup>3</sup> große Kautschukprobe, die vorher mit Aceton extrahiert worden war, gegeben u. die Zeit bis zum Beginn der Zers. bestimmt. Beispiele: Unvulkanisierte Kautschuktypen: Thiokol F (40°) 3 (Sek.), Smoked Sheet (70°) 4, Neopren GN (70°) 10—13, Polyisobutylen (70°) 1800; vulkanisierte Typen: I (70°) 35—60, II (70°) 10—25 u. III (70°) 120—140. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 378—79. Dez. 1944. Croydon.) SCHÄFF. 7248

**L. F. C. Parker**, *Identifizierung von rohen und vulkanisierten kautschukähnlichen Polymeren*. 2. Mitt. *Bestimmung des Verhältnisses der Quellung*. (1. vgl. vorst. Ref.) Das Verhältnis der Quellung vulkanisierter kautschukähnlicher Polymerisate in Bzl. PAe. (Kp. 40—60°) u. Anilin bei 25° ist bei den einzelnen Elastomeren verschieden. u. im wesentlichen unabhängig vom Vulkanisationsgrad u. von der Art u. Menge der Füllstoffe, so daß auf diesem Befund eine Meth. zur Identifizierung von Kautschuktypen ausgearbeitet werden konnte. Die dabei erhaltenen Werte werden auf ein Diagramm (logarithm. Auftragung des Quellungsverhältnisses in Bzl./PAe. gegen das in Bzl./Anilin) für Standardprodd. aufgetragen u. mit deren Werten verglichen. Die Ergebnisse werden auf der Grundlage der Theorie über die Quellung von Kautschuk in verschied. Fl. (vgl. GEE, C. 1946. II. 2463) untersucht u. diskutiert. Unter gewissen Voraussetzungen erklärt die Theorie die Befunde. — 3 in Aceton extrahierte Kautschukproben (2 · 2 · 0,25 cm) werden 7 Tage in Bzl., PAe. u. Anilin bei 25° gequollen u. die Gew.-Zunahme ermittelt. Quellung =  $[(W_2 - W_1)/W_1] \cdot 100$ ; W<sub>1</sub> bzw. W<sub>2</sub> = Gew. der Probe vor bzw. nach der Quellung, R = D. des Kautschuks u. L = D. der Flüssigkeit. (J. Soc. chem. Ind., Trans and Commun. 64. 65—67. März 1945.) SCHÄFF. 7248

**La Verne E. Cheyney**, *Extraktion von Kautschuk mit Methyläthylketon*. Die Extraktion von Kautschuk mit Aceton (I) bedarf sehr langer Zeit. Vf. versucht anstatt I Methyläthylketon (II) zu verwenden, daß in der lösenden Wrkg. der des I ähnlich ist u. einen genügend niedrigen Kp. besitzt (79,6°), so daß unerwünschte therm. Effekte kaum auftreten können. Vor der Extraktion wurde II über Pottasche destilliert. Die Vgl.-Extraktionen wurden nach der Standardmeth. ausgeführt, der auch die mit II angeglichen wurden. Es zeigt sich, daß die diskontinuierliche Extraktion mit I höhere Ergebnisse brachte, als die kontinuierliche, wahrscheinlich durch die eintretende Oxydation, die nach der Entfernung der Antioxydantien durch das Lösungsm. eintritt. Bei einer Extraktionszeit von 4 Std. ist der Unterschied zwischen den mit beiden Extraktionsmitteln gewonnenen Er-



gebissen nicht bes. groß, die Unterschiede steigen aber dann stark an. Bei der Verwendung von II werden in der ersten Phase wahrscheinlich dieselben Stoffe gelöst, wie durch I, anschließend wird vermutlich der Sol-Anteil aufgequollen. Infolge des polaren Charakters des II ist zu erwarten, daß ein depolymerisierender Effekt auf die Kautschukmoll. eintritt. Vulkanisierte Proben zeigen ein ähnliches Verh., nur die Quellung ist zurückgedrängt. II scheint ein bes. gutes Lösungsm. für natürliche u. hinzugefügte Antioxydantien zu sein. Die Unterss. zeigen, daß I nicht durch II in der klass. Meth. ersetzt werden kann; für Probleme der Fraktionierung u. ä. vermag es gute Dienste zu leisten. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1426—28. Dez. 1942. Akron, Ohio, Goodyear Tire u. Rubber Co.) SCHIPEKE. 7248

**Wm. E. Boyd, Halter für Glasfiliertiegel zur Anwendung bei der Kautschukextraktionsapparatur.** Bei dem beschriebenen Halter handelt es sich um ein entsprechend gebogenes, in einen Kolben einführbares Glasstäbchen, das den Glasfiliertiegel in aufrechter Stellung festhält. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 721. Nov. 1944. Nobel, Ont., Canada, Inspect. Board of U. K. & Canada.) SCHAFF. 7248

**Wm. E. Boyd, Aufnahmegefäß für die Rückgewinnung des Lösungsmittels aus der Kautschukextraktionsapparatur.** (Vgl. vorst. Ref.) Beschreibung der Anordnung für die UNDERWRITER-Extraktionsapparatur. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 722. Nov. 1944.) SCHAFF. 7248

**A. R. Kemp, F. S. Malm und G. G. Winspear, Versprödungstemperatur von Kautschuk unter verschiedenen Spannungen.** Eine Meth. zur Best. der Versprödungstemp. von Kautschuk wird angegeben. Die Abhängigkeit der Versprödungstemp. von der Geschwindigkeit u. Größe der Biegebeanspruchung wird erörtert. In einigen Fällen wurden mehr als 28° niedrigere Versprödungstemp. bei geringerer Biegespannung beobachtet. Die größten Änderungen wurden bei Naturkautschukweichgummivulkanisaten u. weichgemachten Vinylchlorid-Vinylacetat-Mischpolymerisaten festgestellt, während die untersuchten natürlichen u. synthet. Kautschukvulkanisatmischungen eine Verminderung der Versprödungstemp. von 5—10° zwischen höchster u. niedrigster Biegebeanspruchung zeigten. Bei synthet. Elastomeren mit hohen Versprödungstemp. können best. Weichmachertypen Abhilfe schaffen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 488—92. April 1943. Murray Hills, N. J., Bell Telephone Labor.) SCHAFF. 7248

**J. W. van Dalfsen, Die Durchlässigkeit von Kautschuk für Wasserdampf.** Die Wasserdampf (I)-Diffusion in Kautschuk (II) wird best., indem man die Gewichtverminderung wassergefüllter u. mit einer II-Haut abgedeckter Gefäße über SiO<sub>2</sub>-Gel ermittelt. Wenn man die Gefäße mit gesätt. Salzlgg. versetzt, kann man die I-Diffusion bei verschied. Dampfspannungen bestimmen. Die Permeabilitätskonstante zeigt die Tendenz, mit der Dicke der II-Haut zu steigen. Die Einfl. der Vorbehandlung (mechan. Bearbeitung, Erhitzen, Zusätze zum Latex, Reinigung, Lagerung des Latex, Vulkanisieren) der II-Haut auf ihre Durchlässigkeit für I werden untersucht; die Ergebnisse sind in Zahlentafeln zusammengestellt. (Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië 25. 483—502. 18/12. 1941. Buitenzorg, Java, Nederlandsch.-Indisch Inst. voor Rubberonderzoek.) WESLY. 7248

**J. J. Trillat, Radiographische Untersuchung von Kautschuk-Schwefel-Mischungen.** Etwa  $\frac{1}{10}$  mm starke Schichten von Kautschuk-S-Mischungen, zweckmäßigerweise zwischen dünnen Cellophanfolien, werden auf einen feinkörnigen photograph. Film gelegt u. einer weichen Röntgenstrahlung ausgesetzt. Die erhaltenen Negative werden 16fach vergrößert. Durch die verschied. Durchdringungsfähigkeit des Kautschuks einerseits u. des S u. anderer Füllstoffe andererseits lassen die Kontraste der Negative den Grad der Verteilung der Zusatzstoffe erkennen, was eine gute Betriebskontrolle ermöglicht. (Rev. gén. Caoutchouc 22. 63—66. März. 1945. Centre National de la Rech. Scientifique u. Inst. Français du Caoutchouc.) OVERBECK. 7248

—, **Vorrichtung zum Messen der Klebkraft von Elastomeren.** Die Vorr. wird angegeben. Bei Kautschuk ergeben Verss., daß die Klebkraft glatter Oberflächen aneinander stärker ist als rauher, bei GR-S ist heißes u. kaltes Mastizieren von Einfl. auf die Klebkraft. Die Klebkraft von GR-S wird stärker bei Zusatz von Polyvinyläthern höheren Mol.-Gewichtes. Steigende Koresin (Rk.-Prod. aus CH:CH u. p-tert.-Butylphenol)-Mengen erhöhen die Klebkraft, Lagern solcher Mischungen in feuchter Atmosphäre verringert die Klebkraft. Koresin, in Lsgg. bis 4% auf die Oberfläche gebracht, erhöht die Klebkraft, darüber hinaus wirkt es als die Kleb-

kraft verringernder Lack, auch Naturkautschuküberzüge auf GR-S erhöhen die Klebkraft. (Rev. gén. Caoutchouc 23. 234—35. Sept. 1946.) M. PANKOW. 7248

**Howard J. Philipp und Carl M. Conrad**, *Prüfung der Dehnbarkeit von stark gestrecktem Baumwoll-Reifencord*. Es wird eine App. nach dem Vorbild von NICKERSON (Austral. Plastic 114. [1941.] 376.) entwickelt, welche die Messung der Dehnbarkeit von *Baumwoll-Reifencord* bei verschied. höheren Temp. u. Feuchtigkeitsgraden gestattet. Beschreibung u. Abbildungen. Der Einfl. des Feuchtigkeitsgrades, der Quelldauer u. -Temp., der Dehnungs-Temp. u. einer mehrfachen Streckung wird bestimmt. Es besteht eine reziproke Beziehung zwischen Streckung u. Dehnbarkeit, welche eine Messung der Dehnbarkeit ohne Einfl. der Streckung ausschließt. Die ursprüngliche Dehnbarkeit kann wiederhergestellt werden durch Behandeln von hochgestrecktem Gewebe mit W. bei Zimmertemp. in 30 Min. oder mit kochendem W. in 3 Minuten. Ein heiß u. naß gestrecktes Cord zeigt nach Wasserbehandlung die gleiche Dehnbarkeit, aber größere Streckung wie unbehandeltes Cord. (J. appl. Physics 16. 32—40. Jan. 1945. New Orleans, La., Southern Regional Res. Lab.) WIECHERT. 7248

**C. L. Luke**, *Bestimmung des Gesamtschwefels in Kautschuk*. Eingehende Beschreibung einer volumetr. Meth. zur Best. von Gesamt-S in natürlichem u. künstlichem Kautschuk, deren Prinzip darin besteht, den S zum Sulfat zu oxydieren, dieses zum Sulfid zu reduzieren u. hieraus durch Einw. von HJ Schwefelwasserstoff in Freiheit zu setzen, der jodometr. titriert wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 602—04. 15/9. 1943. New York, N. Y., Bell Telephone Laboratories, Inc.) WINKER. 7248

**John Rehner jr. und Joseph Holowchak**, *Bestimmung von Gesamtschwefel und gebundenem Schwefel in Butylkautschuk*. Zur Best. des Gesamt-S in Butylkautschuk wird eine Probe im BRAUN-SHELL-Gerät verbrannt. Die hierbei entstehenden Schwefeloxycide werden mit alkal. Na-Hypobromid-Lsg. in Sulfat übergeführt, das wie üblich mit BaCl<sub>2</sub> gefällt wird. Zur Entfernung des lösl. S wird eine weitere Probe mit Methyläthylketon extrahiert, dann wird wie vorst. weitergearbeitet. Der Geh. an gebundenem S ergibt sich dann als Differenz der beiden S-Bestimmungen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 98—100. 17/2. 1944. Elisabeth, N. J., Standard Oil Development Co., Esso Laboratories.) WINKER. 7248

**A. M. Neal und P. Ottenhoff**, *GR-S-Vulkanisate. Beständigkeit bei verschiedenen Alterungsverfahren*. Ein Vgl. der Ergebnisse der üblichen Verff. zur Prüfung auf Alterung ergab bei GR-S-Vulkanisaten ebenso starke Abweichungen voneinander wie bei Vulkanisaten auf Naturkautschukbasis (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 352—56. April 1944. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Comp., Inc.) WINKER. 7248

**F. H. Amon, W. R. Smith und F. S. Thornhill**, *Der Nachweis von Ruß durch Oberflächenmessungen*. Das von EMMETT u. Mitarbeitern (C. 1942. I. 3146.) entwickelte Verf. zur Best. der Oberfläche von fein verteilten Stoffen (N-Adsorption bei Tieftemp.) eignet sich zur Best. der Oberfläche von Ruß, weil dessen Teilchengröße durch diese Behandlung keine Veränderung erleidet. Das Verf. wird unter Verwendung der von SMITH, THORNHILL u. BRAY bereits beschriebenen Vorr. (C. 1942. II. 701.) auf eine Reihe handelsüblicher Rußsorten angewandt; mit Hilfe der auf diese Weise ermittelten Werte läßt sich der in vulkanisiertem Fahrzeugreifen-Kautschuk enthaltende freie Ruß erkennen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 256—58. 15/4. 1943. Boston, Mass., Godfrey L. Cabot, Inc.) WESLY. 7248

**Williard P. Tyler**, *Bestimmung von Zink in Kautschukmaterialien. Eine neue innere Indicatormethode*. (Innerer Indicator im Gegensatz zur Tüpfelanalyse, der Referent.) Zur Best. von Zn in Gummimaterialien wurden zahlreiche Redox-indicatoren untersucht. Als brauchbar erwiesen sich *Diphenylbenzidin* oder *p-Äthoxychrysoidin* (*p-Äthoxyphenylazo-m-phenylendiamin*), aus diazotiertem *p-Phenetidinhydrochlorid* u. *m-Phenylendiamin*. Es werden ein nasses u. ein trocknes Aufschlußverfahren für Latex u. Gummiprodukte beschrieben. Das nasse Verf. findet allg. Anwendung, während beim trocknen Verf. Pb- oder silikathaltige Stoffe nicht verwendet werden können. Beide Methoden verwenden  $K_4[Fe(CN)_6]$  als volumetr. Reagens u.  $K_3[Fe(CN)_6]$  als Teil des Indicatorsyst., sind sowohl auf organ. als auch anorgan. Zn-haltige Substanzen anwendbar u. sind der Tüpfelanalyse überlegen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 114—18. 15/2. 1942. Akron, Ohio, B. F. Goodrich Co.) BORCHARDT. 7248



C. L. Luke, *Bestimmung von Quecksilber in Kautschuk*. Zur Best. von Hg in jodhaltigen Kautschukproben wurde eine Meth. entwickelt, die darauf beruht, daß es möglich ist, durch Kochen mit  $\text{HNO}_3$  das Jod aus Hg-Jodmischungen zu entfernen. Die Hg-Best. erfolgt dann nach VOLHARD. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 597—99. 15/9. 1943. New York, N. Y., Bell Telephone Laboratories, Inc.)

WINIKER. 7248

### XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

De Jonge, *Mittel, die die Oberflächenspannung erniedrigen*. Die Erniedrigung der Oberflächenspannung durch einen Stoff ist ein Maß für seine Brauchbarkeit als Reinigungs-, Netz- oder Emulgierungsmittel. Zu diesen Stoffen gehören: Türkischrotöl, Na-Lauryl-, Cetyl- u. Stearyl-sulfat, Na-Sulfosuccinatdioctylester, Triäthanolaminoleat u. -stearat, Cetyltrimethylammoniumbromid,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ , Na-Alginat, Cholesterol u. Wollfettalkohole, Glykollaurat, Glycerylmonostearat, Al-Stearat. Mehrere Vorschriften zur Herst. kosmet. Mittel werden angegeben. (Chem. Technik 1. 162—64. 15/3. 1946.)

WESLY. 7284

Frank Atkins, *Tagescremerezepitur*. Für den Praktiker ist es bei der Herst. von Stearateremen wichtig, die zur Neutralisation verwendeten Alkalien mit dem richtigen, ihrer Konz. entsprechenden Äquivalentgewicht einzusetzen. Z. B. hat die Handelsstearinsäure (Gemisch mit Palmitin- u. Ölsäure) das durchschnittliche Äquivalentgewicht 270 (statt 284), Triäthanolamin (I) (di- u. monoäthanolaminhaltig) 140 (statt 149). Das anzuwendende Äquivalentgewicht errechnet sich allg. nach der Formel  $100 \cdot \text{Äquivalentgewicht von Reinprod.} / \% \text{-Geh. von Handelsprodukt}$ . Sodamonohydrat („calciniert“) hat das Äquivalentgewicht 62 gegenüber 143 beim Dekahydrat („kristallisiert“). Die Alkalimenge errechnet sich nach der Formel:  $\text{Äquivalentgewicht} \cdot \text{tatsächliches Gewicht der Stearinsäure} / \text{Äquivalentgewicht des Alkalis}$ . Will man z. B. I durch  $\text{NH}_3$  ersetzen, so wendet man die Menge:  $\text{Gewicht von I} \cdot \text{Äquivalentgewicht von } \text{NH}_3 / \text{Äquivalentgewicht von I an}$ . (Soap. Perfum. Cosmet. 16. 141—62. März 1943.)

H. J. SCHENCK. 7284

H.-M. Gattefossé, *Der Schwefel im Haar*. Vf. zieht Parallelen zwischen tier. Fasern u. menschlichem Haar, bes. hinsichtlich des in Cystinform gebundenen S. Sonach gilt bzgl. der Haarbehandlung Ähnliches, wie z. B. bei der Wolle. Keineswegs besitzt das Haar gleichmäßige Zus. von der Wurzel bis zur Spitze, was im einzelnen noch genau chem. zu untersuchen wäre. (Parfümerie mod. 39. 23—29. Dez. 1946.)

FREYTAG. 7284

L. Leduc, *Der Schwefel und die Haare*. Die Bedeutung des S auch in Form bes. Präpp. u. Verb. für Haare u. Kopfhaut wird hervorgehoben, auf die Möglichkeit des Eindringens unlösl. Stoffe in die Haut auf dem Wege der „festen Lsg.“ verwiesen sowie auf Vitamin  $\text{B}_1$  u. Pantothensäure. (Parfümerie mod. 39. 7—12. Dez. 1946.)

FREYTAG. 7284

H. Jonquières, *Anoxämie der Haare*. Es wird auf die durch Störungen der Durchblutung der Kopfhaut zurückzuführende Schädigung des Haares, die Gegenmaßnahmen (Massage) besprochen u. auf die Möglichkeit einer Vitaminkur hingewiesen. (Parfümerie mod. 39. 31—35. Dez. 1946.)

FREYTAG. 7284

R. Grignard, *Pantothensäure (Bepanthen Roche)*. Kurzer Überblick mit Beispielen für die haarwuchsfördernde Wrkg. der Pantothensäure. (Parfümerie mod. 39. 61—63. Dez. 1946.)

FREYTAG. 7284

Y.-R. Naves, *Zu meiner Veröffentlichung: Über die Berechnung tertiärer Alkohole in den ätherischen Ölen*. (Vgl. C. 1945. II. 1558.) Vf. weist darauf hin, daß seine Mitt. eine Kritik der Arbeiten von PALFRAY, SABETAY u. GARRY (C. 1944. I. 173 u. C. R. heb. Séances Acad. Sci. 222. [1946.] 1235.) darstellte u. bezweifelt das Vorhandensein einer Ankündigung über die Fortführung dieser Arbeiten. Vf. hält die von PALFRAY u. Mitarbeiter gezogenen Schlußfolgerungen für wertlos. (Helv. chim. Acta 29. 1060. 1/8. 1946. Vernier-Genf, L. Givaudan et Cie., S. A., Labor. Scientif.)

SPAETH. 7286

C. A. Tarnutzer, L. A. Rittschof und C. S. Boruff, *Absorptionsspektren flüchtiger ätherischer Öle. Nachweis von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen*. Um die Best. der Geschmacksstoffe äther. Öle für die Herst. alkoh. Getränke zu erleichtern, untersuchen die Vff. die Absorptionsspektren (300—400  $\mu\text{m}$ , im Orig. graph. wiedergegeben) u. mittels einer Oximeth. den Geh. an  $\alpha$ -Dicarbonylverb. (I) von jeweils mehreren Wacholderbeerenöl (II)-, Orangenschalen- (III) u. Coriandersamenöl

(IV)-Proben verschied. Herkunft u. verschied. Alters, sowie den Einfl. der Alterung u. Lagerung auf das Spektr. u. den I-Geh. u. vergleichen ihre Befunde mit den üblichen Kennzahlen ( $n_D^{20}$ , D., SZ., EZ. u. AZ.) u. den Geschmackstesten. Die verschied. II-Proben lassen sich auf Grund ihrer Spektren in 3 Typen, die gleichzeitig auch im wesentlichen der Herkunft entsprechen, einordnen. Diese Typen unterscheiden sich wesentlich im Geschmackswert. Eine analoge Unterscheidung ist bei III u. IV möglich; bei III auch die Unterscheidung von *süßen* u. *bitteren* III. Durch Fraktionierung u. Vgl. der Spektren wurde gefunden, daß süßes u. bitteres III chem. größtenteils gleich sind. Ähnliche Aufschlüsse über den Geschmackswert gibt die Best. der I. Die Alterung der Öle kann an deutlichen Änderungen der Spektren u. den zunehmenden I-Gehh. verfolgt werden. Die für die Spektrenveränderung verantwortlichen Stoffe lassen sich im Destillationsrückstand anreichern. — I-Best. (vgl. Modifikation des Verf. von PRILL, Oil and Soap, 19. [1942.] 107.): Man erwärmt 0,5 ml äther. Öl mit 2 ml 3%ig.  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ -Lsg. in Pyridin 2 Std. auf 80°, kühlt, läßt 5 Min. mit 0,3 ml Aceton stehen u. versetzt nacheinander mit 1 ml einer Lsg. von 60 g Rochellesalz in 100 ml W., 1 ml 5%ig.  $\text{FeSO}_4$ -Lsg. u. unter Schütteln mit 4 ml einer Lsg. von 100 g KOH in 100 ml W.; Rotfärbung der Pyridinschicht bei positiver Reaktion. Die Meth. eignet sich für halbquantitative visuelle colorimetr. Best. mit Dimethylglyoxim als Standard. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 621—24. 20/10. 1944. Peoria, Ill., Hiram Walker and Sons Inc.)

PRCHAL. 7286

Lyle James Swift und M. H. Thornton, *Viscosimetrische Methode zur Bestimmung freien Menthols in Pfefferminzöl*. Die OH-Gruppe des Menthols beeinflusst die Viscosität im Vgl. zu Menthon, Estern u. KW-stoffen des Pfefferminzöls; sie kann durch Ausfließen aus der OSWALD-Pipette in kurzer Zeit best. werden u. gibt mit maximal 2,4% Fehlergrenze im Vgl. zur chem. Best. schnell den Geh. an Menthol in frischem oder gut erhaltenem Öl an; für teilweise verharzte Öle eignet sie sich nicht. Aus einer Standardkurve werden die Werte abgelesen u. der Einfl. störender Bestandteile berücksichtigt durch Abzug von Korrekturen, die sich aus der mehr oder minder starken Trübung beim Lösen in einer Mischung gleicher Teile Methanol u. 70%ig. A. ergeben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 422—23. 15/7. 1943. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Agric. Exp. Stat.)

MÜHLMEISTER. 7286

Dan Dahle, *Untersuchung von Cosmetics*. Überblick über die vor 1938 (Gründung der Administr.) bekannten u. seitdem entwickelten Unters.-Verf. für Cosmetics u. ihre Zus., Ort der Veröffentlichung u. ihre Nutzbarmachung für die Überwachung sowie für die Hersteller für die rechtzeitige Verhütung von Schäden u. Auswahl geeigneter Rohstoffe. (Soap, Perfum. Cosmet. 17. 518—21. Juli 1944. U. S. Food and Drug Administration.)

MÜHLMEISTER. 7294

Joseph Schultz und Melvin A. Goldberg, *Laufender photometrischer Nachweis von Bleispuren durch Dithizon. Anwendung bei Stoffen zur Herstellung von Cosmetics*. Die von BAMBACH (C. 1940. I. 100 u. 3957.) angegebene Meth. zur Best. von Pb-Spuren wurde von den Vff. verbessert, so daß sie mit einer Genauigkeit von 1—2  $\gamma$  für laufende Unters. verwendet werden kann. Für  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}$ -Stearat,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ , Kaolin u. Talkum werden spezielle Vorschriften zur Vorbehandlung der Muster gegeben, aus denen dann mit einer Lsg. von 12 mg Diphenylthiocarbazon (I) (Dithizon) in 1 Liter Chlf. das säurelös. oder Gesamt-Pb dreimal extrahiert wird. Aus diesem Extrakt wird das Pb mit 1%ig.  $\text{HNO}_3$  gelöst, mit Lsgg. von  $\text{NH}_3 + \text{KCN}$  u. Hydroxylaminhydrochlorid sowie I-Lsg. versetzt u. in der abgetrennten u. filtrierten Chlf.-Schicht bei 5300 Å durch Vgl. mit Lsgg. bekannten Pb-Geh. in einem photoelektr. Colorimeter (Lumatron 400) der Pb-Geh. best., von dem der eines Blindvers. abgezogen werden muß. Bi u. Ti geben die gleiche Rk., kommen aber in kosmet. Rohstoffen prakt. nicht vor, Al u. Ti stören. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 155—58. 15/2. 1943. Chicago, Ill., Lady Esther.)

MÜHLMEISTER. 7294.

#### XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

J. de Roubaix und O. Lazar, *Kultur der Zuckerrübe in mineralischer Lösung. Einfluß der Zusammensetzung der Nährlösung auf das Wachstum*. (Vorläufige Mitt.) Vff. führten Wasserkulturen von Zuckerrüben (I) mit künstlicher Belichtung bei 15—22° mit einer Nährlsg. durch, die  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Fe-Tartrat u. Spurenelemente enthielt. Durch systemat. Veränderung der beiden ersten Salze wurde festgestellt, daß jeder Überschuß an  $\text{KNO}_3$  eine Ver-



minderung der Reinheit des Rübensaftes zur Folge hat, daß Unterdrückung von  $\text{KNO}_3$  das Wachstum der I beeinträchtigt. Jede Erhöhung oder Verminderung des Geh. an  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  bewirkt eine Verlangsamung des Wachstums, während ein Ersatz von  $\text{KNO}_3$  durch  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  oder  $\text{KCl} + \text{NaNO}_3$  es begünstigt. (Sucrerie belge 63/65. 108—18. 1/1. 1946. Tirmont, Raffinerie, Photosynthet. Labor.)

WALCKER. 7406

**J. de Roubaix**, *Kultur der Zuckerrübe in künstlichem Milieu*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. führte weitere Unterss. unter den im vorst. Ref. gegebenen Bedingungen durch. Es ergab sich, daß der Einfl. der inneren Faktoren bei der Entw. des Blattwuchses vorherrschend ist, während das Wachstum der Wurzeln stark von den äußeren Faktoren, bes. von der Natur des Substrats, beeinflußt wird. (Sucrerie belge 63/65. 187—200. 1.—15/4. 1946.)

WALCKER. 7406

**K. S. Skaar** und **R. A. McGinnis**, *Reinigung von Zuckerrübensäften. Kontinuierliche Carbonisierung und Klärung*. Eine Meth. zur labormäßigen Durchführung der kontinuierlichen Carbonisierung u. Klärung von Zuckerrübensäften sowie die Herst. des dazu benötigten Diffusionsaftes, der Kalk (I)- bzw. Ca-Saccharat-Milch (II) u. des  $\text{CO}_2$ -Gases wird angegeben. Bei  $80^\circ$  liegt der optimale  $\text{pH}$ -Wert für die 1. Carbonisierung etwa um 10,0 u. die optimale Alkalität bei Verwendung von 1. II bei 0,130; 2. I bei 0,100. Bei dieser Alkalität ist jedoch die Filtration des Scheideschlammes schwierig u. deshalb eine Klärung des Saftes nicht ökonom. durchführbar. Die Schwierigkeit des Absitzens wächst mit der Alkalität. Liegt bei  $80^\circ$  Safttemp. eine längere Pause zwischen der 1. u. 2. Carbonisierung, so steigt der Kalksalzgeh. im Saft um 0,010/Std. u. der Farbgeh. um 7%/Stunde. Ebenso wird der Geh. an Kalksalz u. Farbe in Dünnsäften proportional zur Menge an suspendierten Feststoffen erhöht. Ist es nicht möglich, die Temp. genau zu verfolgen, so ist die Messung des  $\text{pOH}$ -Wertes vorteilhafter als die des  $\text{pH}$ -Wertes. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 574—80. Juni 1944. Woodland, Calif., Spreikels Sugar Co.)

RUTKOWSKI. 7412

**S. E. Coalstad**, *Der Einfluß der Adsorption auf die Kristallisation der Saccharose aus verunreinigten Lösungen*. Es wird gezeigt, daß die Unfähigkeit der Saccharose (I), selbst aus stark übersättigten Melassen zu kristallisieren, auf die Anwesenheit oberflächenakt. Verunreinigungen zurückzuführen ist, die an den Kristallflächen adsorbiert werden u. so deren Wachstum hindern. Wenn man diese Verunreinigungen durch Behandlung mit überschüssiger A-Kohle entfernt, kristallisiert I prakt. vollkommen. Weiter wird gezeigt, daß das red. Zucker-Asche-Verhältnis als Kriterium für die Beurteilung der Erschöpfung der Melasse nicht geeignet ist. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 206—08. Juli 1946. Queensland, Mackay, Pleystowe Sugar Mill.)

NIEMITZ. 7416

**David W. O'Day** und **Edward Bartow**, *Der Glutaminsäuregehalt des Abwassers aus dem Prozeß nach Steffen*. Vff. beschreiben die Isolierung von Glutaminsäure (I) aus Abwässern von Zuckerfabriken nach der modifizierten Meth. von BENNINGHOFF—REDMAN, bei der die auf D. 1,4 eingedampfte Wasserprobe nach Behandlung mit 12 n HCl, u. Abtrennung der nach 48 std. Stehen bei  $27$ — $37^\circ$  ausgeschiedenen anorgan. Salze (55,7—124,6 g Ausbeute) bei 45 pounds Druck im Autoklaven erhitzt wird, wobei unter C-Abscheidung (4,2—58,1 g) vollständig Hydrolyse eintritt. Nach Einengen unter vermindertem Druck bei  $45$ — $55^\circ$  wird die erhaltene viscosa Fl. 7—10 Tage bei  $-5^\circ$  der Kristallisation überlassen. Aus der abgeschiedenen Salzmasse wird I durch mehrmalige Extraktion mit W. abgetrennt u. die wss. Lsg. (nach Entfärbung mit Aktivkohle) zur Erreichung des isoelekt. Punktes von I ( $\text{pH}$  3,28) mit 10 n NaOH versetzt, so daß eine vollständige Fällung von I stattfindet. Das Filtrat enthält *Betainhydrochlorid*. Die I-Ausbeuten von Zuckerabwässern aus Colorado, die 1931, 1936 u. 1937 untersucht worden sind, waren äußerst gering, während der I-Geh. 1938 ca. 9,55—17,57 g pro 500 g Probe betrug. Die höchsten I-Konz. fanden sich in Abwässern aus in Californien u. im mittleren Westen gelegenen Fabriken (bis 30,75 g). Die I-Menge verändert sich durch Zusatz von Melasse aus anderen Pflanzen während der Zuckergewinnung, ist abhängig von der gefallen Regenmenge u. von dem Geh. an organ. als Vorstufe für I anzusehenden Stoffen im Boden, auf dem die Rüben wachsen. Auch scheint die I-Menge mit dem Zuckergeh. der Pflanzen in Beziehung zu stehen, da bei niedrigeren Zuckergeh. oft höhere I-Konz. festgestellt wurden. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 1152—55. Nov. 1943. Iowa City, State Univ.) FAHRNLAENDER. 7422

**Abraham Leviton**, *Adsorption von Riboflavin durch Lactose. Einfluß der Konzentration*. Bei der Kristallisation von Molkekonzentraten, hergestellt durch

Sprühverdampfung, adsorbiert Lactose Lactoflavin (I) selektiv, wobei eine lineare Beziehung zwischen ursprünglicher I-Konz. u. Adsorptionsgrad besteht; es gibt eine Minimalkonz., unter der keine Adsorption mehr erfolgt. Es kann Lactose mit einem Geh. von 300  $\gamma$  I/g Lactose hergestellt werden. Dieses Verhältnis kann prakt. nicht überschritten werden, da I eine Verzögerungswrkg. auf die Kristallisationsgeschwindigkeit ausübt. — Die prakt. Bedeutung der I-Gewinnung liegt in einer Versorgungslücke von I für die Vitaminanreicherung von Mehl usw., die durch synthet. I nicht geschlossen werden kann. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 589 bis 593. Mai 1943.)  
TIEDEMANN. 7444

**Abraham Leviton**, *Adsorption von Riboflavin durch Lactose. Einfluß der Temperatur.* (Vgl. vorst. Ref.) Vorst. Arbeit wurde durch eine größere Reihe von Kristallisationsverss. bei Temp. von +5° bis +63° ergänzt, um die Bedingungen für eine prakt. Gewinnung von Lactoflavinadsorbaten an Lactose noch näher festzulegen. Unterhalb einer krit. Temp.-Grenze, die mit ansteigender Temp. sich nach oben verschiebt, erfolgt keine Adsorption (erstes Stadium). Im zweiten Stadium erfolgt starke Adsorption, während im dritten Stadium nur Lactose ohne wesentliche Lactoflavinadsorption auskristallisiert. Dieses Verh. ist, jedoch abgeflacht, auch noch bei den höheren Temp. zu erkennen. — Rohmaterial ist Molke aus Dickmilch u. verschied. Käsesorten. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 744—47. Aug. 1944.)  
TIEDEMANN. 7444

**E. E. Fauser, J. E. Cleland, J. W. Evans und W. R. Fetzer**, *Tabellen für Baumé-Dextroseäquivalent-Trockensubstanz für Maissirup und Maiszucker.* In 16 Tabellen wird ein reichhaltiges Zahlenmaterial über die genannten Verhältnisse u. über die gegenseitigen Beziehungen der vorliegenden Best.-Größen gebracht. Auf die Best. der Grade Baumé, der im Sirup vorliegenden Wassermenge u. die Beziehungen zwischen Dextroseäquivalent u. Aschegeh. wird bes. eingegangen. Als handelsübliches Baumé wird bezeichnet Bé. = Bé. 140°/60° F. + 1,00°. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 193—99. 15/3. 1943. Granite City, Ill., Union Starch & Refining Co.)  
ULMANN. 7446

**J. E. Cleland, J. W. Evans, E. E. Fauser und W. R. Fetzer**, *Tabellen für Brechungsindex-Trockensubstanz für Stärkeumwandlungsprodukte.* (Vgl. vorst. Ref.) Um aus dem Brechungsindex eines Stärkehydrolysates oder Sirups auf den Geh. an Trockensubstanz schließen zu können, ist Voraussetzung, daß das Verhältnis von Dextrose (I) u. Asche bekannt ist. Bei den handelsüblichen Maissirupen findet man in der Regel Proportionalität zwischen Asche (NaCl) u. I. Die Abnahme des Brechungsindex ist dem Anstieg des I-Äquivalents proportional, falls sich der Aschegeh. der Prodd. auch proportional zum I-Äquivalent verhält. Die Brechungsindex-Temp.-Beziehung verläuft im Gebiet von 18—45° linear, solange die Konz. 14% Trockensubstanz übersteigt. Abschließend bringen Vff. Tabellen betr. die Beziehungen zwischen Brechungsindex u. Trockensubstanz für typ. handelsübliche Sirupe. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 161—65. März 1944.)  
ULMANN. 7446

**J. W. Evans und W. R. Fetzer**, *Dextrine aus Maisstärkesirup. Wirkung des Dextrosegehaltes des Sirups auf die Eigenschaften.* Durch Fällen mit 80%ig. bzw. 90%ig. A. erhaltene Dextrine zeigten zwar nach 9maligem Umfällen konstante reduzierende Wrkg. u. konstante spezif. Drehung, jedoch waren beim 90%ig. A. die Red.-Werte höher u. die spezif. Drehung kleiner, woraus geschlossen wird, daß mehr Bruchstücke mit niedrigerem Mol.-Gew. durch den höher konz. A. gefällt wurden. Aus säurekonvertierten Maisstärkesirupen von 29,9—63,4 DE (= % reduzierender Zucker auf Trockensubstanz als Basis) wurden Dextrine mit konstanter minimaler reduzierender Wrkg. u. konstanter maximaler spezif. Drehung durch 9maliges Umfällen mit 80%ig. Methanol bei 31° erhalten. Nicht reduzierende Dextrine wurden auf diese Weise nicht erhalten. Der niedrigste gefundene Red.-Wert betrug 2,7% für Dextrine aus 42 DE-Sirup. Red.-Wrkg., spezif. Drehung u. Jodfärbung der so erhaltenen Dextrine sind von den DE-Werten der entsprechenden Sirupe abhängig. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 439—41. April 1943. Granite City, Ill., Union Starch & Refining Co.)  
RUTKOWSKI. 7448

**Willard L. Morgan und Norman L. Vaughn**, *Stärkeviscosität oder -fluidität.* Es wird des näheren auf den in der Industrie zur Charakterisierung von Stärke (I) häufig gebrauchten Fluiditätstrichter, „strength funnel“, eingegangen u. eine neue Modifikation desselben beschrieben. Die übliche Trichterform ist durch eine breite Nutschenform von 10 cm Durchmesser ersetzt u. das Abflußrohr trägt einen Glashahn. Bei dem Fluiditätstrichter handelt es sich um kein eigentliches Viscosimeter



u. die Fluiditätsskala variiert in ihrem Verhältnis zur Viscosität. Eine einzige Maßeinheit der Fluidität im Gebiet von 0—20 entspricht einer sehr großen Veränderung der wahren Viscosität, im Gebiet von 80—100 hingegen nur einem geringen Viscositätswechsel. Vff. bringen Vergleichsmessungen unter Verwendung verschied. I-Arten. Die scheinbare Viscosität von I-Kleistern ändert sich weitgehend mit dem im Viscosimeter vorliegenden Druck u. ist stark konzentrationsabhängig. Kurven, die auf Fluiditätsangaben basieren, sind of irreführend. Verfolgung der scheinbaren Viscosität bei laufenden Veränderungen durch Dextrinierung, Oxydation u. Säurehydrolyse führt zu Kurven von schließlich einfachen Formen, die Einblicke in die Natur der abgelaufenen Vorgänge zu gewähren vermögen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 233—38. Febr. 1943. Providence, Arnold, Hoffman & Co., Inc.)  
ULMANN. 7448

L. Sair und W. R. Fetzer, *Die Wassersorption von Stärken (I) verschied. pflanzlicher Organe unterscheiden sich in ihrer Fähigkeit, aus der Luft W. aufzunehmen u. festzuhalten, was von Vff. bei Unters. von 7 I-Arten im Vgl. mit Baumwolle erneut bestätigt wird. Auf Grund der Adsorptions- u. Desorptionskurven lassen sich 3 I-Gruppen unterscheiden: Getreide, Wurzeln oder Mark (Sago) u. Knollen. Die Sorptionskraft läßt sich als Maßstab für den Assoziationsgrad der betreffenden I auffassen. Wird lufttrockene Knollen-I 3 Std. unter Druck mit Dampf behandelt, so erkennt man keine äußere Änderung des Kornes, dessen Sorptionskraft ist jedoch wesentlich erniedrigt u. ähnelt derjenigen der Getreide-I.* (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 205—08. März 1944. New York, Corn Ind. Res. Found. u. Granite City, Ill., Union Starch and Refining Co.)  
ULMANN. 7448

J. E. Cleland und W. R. Fetzer, *Wasserdampfadsorptionsvermögen von hydrolysierten Stärke.* (Vgl. auch vorst. Ref.) Es werden die Adsorptions- u. Desorptionsgleichgewichte von W. bei Hydrolysenprodd. der Stärke bei relativen Luftfeuchtigkeiten bis 78% gebracht. Diese Hydrolysenprodd. sind sehr wirksame Adsorptionsmittel, wobei die Adsorption bei höheren Dextrose mengen u. höherer relativer Luftfeuchtigkeit ansteigt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 552—55. Juni 1944. Granite City, Ill., Union Starch and Refining Co.)  
ULMANN. 7448

P. E. Meiss, R. H. Treadway und Lee T. Smith, *Weißer Kartoffelstärken.* Es werden die Verkleisterungsbedingungen von Kartoffelstärke (I) besprochen, die erforderlich sind, um reproduzierbare Konsistenzmessungen durchführen zu können. Die Konsistenz eines Kleisters wird beeinflusst durch die Meth. der I-Trocknung u. die Ggw. von wasserlös. Substanzen, Faktoren, die eingehend untersucht werden. Überprüfung von 24 I-Mustern nach verschied. chem. u. physikal. Methoden ergab, daß die Partikelgrößenverteilung westlicher I von der Maine-I verschied. ist. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 159. Febr. 1944. Philadelphia, Pa., U. S. Dep. of Agric.)  
ULMANN. 7448

W. G. Burton, *Kartoffelmaischpulver. 2. Mitt. Sprühtrocknungsmethode.* (1. vgl. C. 1945. II. 739.) Die Kartoffeln wurden nach dem Waschen, Schälen u. abermaligem Waschen im Al-Kessel gedämpft zwecks Sprengung der Zellen, darauf feinst gemahlen u. mit 1—3 Voll. W. verd. u. die freie Stärke ausgeschlämmt (20° Maschen-sieb). Trocknung des Stärkeschlammes durch Versprühen. Wichtig ist die Einhaltung von p<sub>H</sub> 5,9 während des Prozesses. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 213—15. Juli 1944. Cambridge, Low Temperature Stat. for Res. in Biochem. and Biophys.)  
GRIMME. 7448

W. G. Burton, *Kartoffelmaischpulver. 3. Mitt. Hochtemperaturbräunfärbung von Kartoffelmaischpulver.* (2. vgl. vorst. Ref.) Die Bräunung von Kartoffelmaischpulver ist in hohem Grade abhängig von der Temp. (+25°) u. der Feuchtigkeit (+5°). Die Bräunung ist wahrscheinlich anaerobisch bedingt. Dabei beobachtet man einen Rückgang von Hexosezuckern, Amino-N<sub>2</sub> u. Auftreten von CO<sub>2</sub>. Hierbei steigt p<sub>H</sub> von 3 auf 8. Mit Steigung des p<sub>H</sub> nimmt die Bräunung zu. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 215—18. Juli 1945.)  
GRIMME. 7448

James W. Mullen II und Eugene Pacsu, *Stärkeuntersuchungen. Möglichkeiten der industriellen Ausnutzung von Stärkeestern.* Nach einer zusammenfassenden Übersicht über die Eigg. der verschiedensten Triester der Stärke u. Angaben zur Technologie der Herst. dieser Ester, werden Hinweise zu deren Verwendungsmöglichkeiten gegeben: Überzüge, Klebstoffe, Zusatz zu anderen plast. Stoffen, Emulsionen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 381—84. März 1943. Princeton, Univ.)  
ULMANN. 7448

P. L. Nichols jr., R. M. Hamilton, Lee T. Smith und E. Yanovsky, *Allylätther aus Stärke. Gewinnung und industrielle Verwendungsmöglichkeiten*. Kurze Übersicht über die Gewinnung lösl. Allylätther von Stärke (I), verschied. Rohstoffe über 1-Acetat oder auch durch direkte Allylierung von I. Auf 1 Glucoserest kommen 2 Allylgruppen. Durch Oxydation u. Polymerisation läßt sich ein lösl. u. ein unlösl. Prod. erhalten. Verwendung: Überzugsmassen, Klebstoffe, plast. Zwischen- u. Bindemittel. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 201—02. Febr. 1945. Philadelphia, Pa., U. S. Dep. of Agric.) ULMANN. 7448

Edna M. Montgomery und G. E. Hilbert, *Die Isolierung von Lävoglucosan aus den enzymatischen Hydrolysaten der gelben Getreidestärke*. Vff. behandeln Stärkepaste bei 80° mit Weizen- $\beta$ -Amylase (I) u. erhalten als Endprodd. der Hydrolyse 49% Dextrin A (II) u. 48% Maltose (III). Aus II entsteht durch Einw. von Malz- $\alpha$ -Amylase nach 2maligem Umfällen mit 85%ig. A. u. Dialyse. Dextrin B-1a (IV) ( $[\alpha]_D^{25} + 160,2^\circ$  [W.], Red.-Vermögen: 8% des von Glucose (V), 44% Ausbeute), das durch I in 62% Dextrin B 1a<sub>1</sub> (VI) ( $[\alpha]_D + 146^\circ$  [W.], Red.-Vermögen: 12% des von V) u. 30% III gespalten wird. Bei Behandlung von VI mit *Aspergillus oryzae*-Amylase (VII) steigt das Red.-Vermögen um das 6fache an, während  $[\alpha]_D$  auf +38° absinkt. Das nach Vergärung mit Hefe erhaltene Hydrolysat red. FEHLING-Lsg. nicht u. ist linksdrehend. Nach Abtrennung der Hefe u. Einengen der Lsg. wird durch Zusatz von A. eine Substanz mit  $[\alpha]_D^{25} - 32^\circ$  (W.) (4,2% Ausbeute bezogen auf II) erhalten, aus der nach Acetylierung Lävoglucosantriacetat ( $[\alpha]_D^{25} - 65,5^\circ$  [c = 1; Chlf.], F. 110—111°; 0,6%) isoliert wird. Lävoglucosan wird aus letztem durch Entacetylierung in krist. Form rein erhalten u. läßt sich auch aus dem durch Einw. von VII auf IV erhaltenen Hydrolysat gewinnen. (J. Amer. chem. Soc. 68. 916. Mai 1946. Peoria, Ill., U. S. Dep. of Agricult., Agricult. Res. Admin., Bureau of Agricult. and Ind. Chem., North. Reg. Res. Lab. and New York, Corn Ind. Res. Found.) FAHRNLAENDER. 7448

Thos. D. Gray, *Bestimmung von Blei in Zucker und Zuckererzeugnissen. Eine Bearbeitung der Diphenylthiocarbazonreaktion*. Dithizon bildet mit vielen Metallen farbige Komplexe. Durch verschied. p<sub>H</sub>-Werte gelingt es, diese Metalle in Gruppen aufzuteilen. — Aus 10 g einer Zuckerprobe wird alles Pb durch eine Mischung von HCl, Citronensäure u. H<sub>2</sub>O herausgelöst. Die Lsg. wird mit NH<sub>3</sub> auf p<sub>H</sub> 9,5 gebracht u. alle sonst vorhandenen Metalle durch KCN in Lsg. gehalten. Das Pb wird durch Dithizon in CHCl<sub>3</sub> gelöst extrahiert. In einem aliquoten Teil dieser Chlf.-Lsg. wird colorimetr. das Blei bestimmt. Es gelingt so, Pb in wenigen Zehnteln pro Million zu bestimmen. — Der qualitative Nachweis des Pb wird auf die gleiche Weise durchgeführt. Rosafärbung der CHCl<sub>3</sub>-Schicht zeigt Anwesenheit von Pb an. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 110—14. 15/2. 1942. San Francisco, Western Sugar Refinery.) BORCHARDT. 7488

A. Fouassin, *Fructosebestimmung in Zuckergemischen durch die Hypojoditmethode*. Vf. bespricht verschied. Methoden der Fructose (I)-Best.; bes. weist er darauf hin, daß I als Keton im Gegensatz zu den Aldosen Glucose, Lactose u. Maltose durch HCl-Wrkg. in Oxymethylfurfurol übergeht, das Resorcin rot (SELIVANOFFSche Rk.) u. Diphenylamin blau (IHL-PECHMANNsche Rk.) färbt, was die colorimetr. Best. der I ermöglicht. Auch wurde der schnelle Abbau der I durch Säuren in der Wärme zur Trennung von den widerstandsfähigeren Aldosen benutzt, wobei Oxydationsmittel, wie Perhydrol u. Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> die Rk. begünstigen. Alkal. J-Lsg. bzw. Hypojoditlsg. oxydieren Aldosen, nicht aber Ketosen, so daß die Aldosen aus der Menge des verbrauchten J bestimmt werden können. I läßt sich dann aus der Differenz der Menge des Gesamtzuckers u. der Aldosen errechnen. Störend wirkt jedoch etwaige Anwesenheit von Dextrin oder anderen Substanzen, die eine Affinität zu J besitzen. Vf. gibt folgende Best.-Meth. für I in Gemischen mit Glucose, Maltose, Lactose, Saccharose u. Dextrin: in einen 50 cm<sup>3</sup> Meßkolben bringt man 20 cm<sup>3</sup> der Lsg. mit nicht mehr als 80 mg I u. 200 mg Gesamtzucker, dann werden 2,5 cm<sup>3</sup> carbonatfreie 4 n NaOH u. 9 cm<sup>3</sup> n J-Lsg. zugefügt u. das Ganze 10—20 Min. lang im Dunkeln zur völligen Oxydation der Aldosen sich selbst überlassen. Darauf wird mit 1,5 cm<sup>3</sup> 4 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, der J-Überschuß mittels einer 20%ig. Lsg. von krist. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> durch tropfenweisen Zusatz bis zur Entfärbung entfernt, 4—5 Tropfen 2%ig. Stärkelslg. u. tropfenweise n/10 J-Lsg. bis zum Eintreten der Wiederfärbung der Stärke zugesetzt u. endlich der geringe J-Überschuß mit 0,5%ig. frisch zubereiteter Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lsg. genau neutralisiert. Ein Tropfen Methylorange wird dann zugefügt u. der Säureüberschuß genau mit 4 n NaOH neutralisiert. Nach dem Abkühlen u. Auffüllen auf 50 cm<sup>3</sup> wird I nach der LUFF-



schen Meth. in 25 cm<sup>3</sup> der Lsg. bestimmt. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 1. 75 bis 81. Mai 1946.)  
LIEBNER. 7488

**Louis Sair und W. R. Fetzer**, *Bestimmung von Feuchtigkeit in Stärke und ihren Modifikationen*. Zur Best. von W. in Stärke u. Dextrinen wurden Verss. an 22 Sorten mit verschied. Meth. durchgeführt. In jedem Fall ist die Toluolmeth. u. die Trocknung im Vakuum bei 100°, in vielen Fällen auch Trocknung bei 140° anwendbar. Vorsicht ist bei Überschreitung von 100° nach Säurebehandlung oder Hypochlorit-oxydation der Stärke geboten. — 16 Literaturangaben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 843—45. 15/11. 1942. Granite City, Ill., Corn Ind. Res. Found. u. Union Starch and Refining Co.)  
PH. FRESSENIUS. 7490

**L. H. Elizer**, *Bestimmung von COOH-Gruppen in durch Oxydation modifizierter handelsüblicher Stärke*. Beschrieben werden 3 Methoden zur COOH-Best. in Stärke nach Oxydation mit NaOCl mit Ag-o-Nitrophenolat, mit Cu-Acetat jodometr. u. mit Cu-Acetat + K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] colorimetrisch. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 635—36. 15/8. 1942. Charlotte, N. C., Stein-Hall Textile Lab.)  
PH. FRESSENIUS. 7490

**Alfred S. Schultz, Robert A. Fisher, Lawrence Atkin und Charles N. Frey**, *Zuckerbestimmung in Stärkehydrolysaten durch Hefevergärung und auf chemischem Wege*. Vergleichsbestimmungen einer Reihe von handelsüblichen Stärkehydrolysaten in bezug auf *Dextrose* (I) u. *Maltose* (II) durch Hefevergärung u. nach SICHERT u. BLEYER ergaben für I gut übereinstimmende Resultate, während bei II nur die biol. Meth. zuverlässige Werte gibt. Bei der chem. Meth. stören vorliegende reduzierende *Dextrine*. Zum Nachweis derartiger Dextrine läßt sich  $\beta$ -Amylase verwenden. Auch das altbekannte chem. Verf. von ROLFE u. DEFREN ist für die Best. von II abzulehnen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 496—98. 15/8. 1943. New York, Fleischmann Labor., Standard Brands Incorp.)  
ULMANN. 7490

## XV. Gärungsindustrie.

**J. J. Kolfenbach, E. R. Kooi, E. I. Fulmer und L. A. Underkofler**, *Kontinuierlich arbeitende Laboratoriumsvorrichtung zur Extraktion von Flüssigkeiten mit Flüssigkeiten im Gegenstrom*. Beschreibung einer Vorr. (Abb.) zur Extraktion von Maischen mit Ae. im Gegenstrom. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 473—74. Juli 1944. Ames, Iowa, State Coll.)  
WESLY. 7504

**G. K. Kelaïditos**, *Der Einfluß der Mono- und Disaccharide als Anregungsfaktor der diastatischen Sekretion einiger griechischer Saccharomyceten auf die Hefen der alkoholischen Gärung*. Durch das Umimpfen der in Gärung befindlichen Lsg. eines Monosaccharides auf die Lsg. eines Disaccharides oder umgekehrt ergibt sich eine Erhöhung der diastat. Ausscheidung der Zellen, während umgekehrt keinerlei Erhöhung der diastat. Ausscheidung bemerkt wird, die beständig bleibt gegen das Umimpfen von der Lsg. eines Kohlenhydrats (Mono- oder Disaccharid) auf die Lsg. desselben Kohlenhydrats. — Folglich erscheint nach den gärungstechn. Umimpfungen der zuckerhaltigen Lsgg. das neue Kohlenhydrat als Reizfaktor der diastat. Sekretion der Saccharomycetenzellen. Es wird so die Spaltung der Hexose-P-haltigen Bestandteile erreicht u. folglich die alkoh. Gärung. Derselben Ursache schreibt Vf. auch die raschen industriellen Gärungen der melassehaltigen Fll. zu, die von Saccharomyceten umgeimpft werden, welche aus dem Most trockener Weintrauben oder dem Syrup von Feigen stammen. (Praktika Akad. Athenon 15. 23—25. 1940. [Orig.: griech.])  
VLACHOS. 7506

**Lu Cheng Hao, Ellis I. Fulmer und L. A. Underkofler**, *Pilzamy lasen als zuckerbildende Stoffe bei der alkoholischen Maisgärung*. Verss. über die Wirksamkeit von zahlreichen in bes. im einzelnen beschriebenen Al-Gefäßen (Abb.) auf Weizenkleie gezüchteten Schimmelpilzkulturen als zuckerbildende Stoffe bei der alkoh. Gärung von Mais zeigen: Die Schimmelpilze wachsen rascher u. gleichmäßiger u. zeigen eine stärkere verzuckernde Wrkg. als in den gebräuchlichen Drehtrommeln. Bei 30° verläuft die Verzuckerung ebenso weitgehend wie bei höheren Temperaturen. Die besten Ausbeuten liefern *Aspergillus oryzae* (I), *Rhizopus delemar* u. *Rhizopus oryzae*. Unter optimalen Bedingungen führt I zu einer A.-Ausbeute von 95% der Theorie. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 814—18. Juli 1943. Ames, Iowa, Iowa State Coll.)  
WESLY. 7508

**J. Durodié und E. Roelens**, *Beitrag zur Untersuchung des Isopropylalkohols und der ternären Mischungen von Äthylalkohol-Isopropylalkohol-Wasser im Hinblick auf*

eine etwa beabsichtigte Abtrennung dieses sekundären Alkohols aus den ätherischen Ölen des Weinalkohols durch fraktionierte Destillation. Unter der Cr-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Oxydationszahl eines Alkohols versteht man die Anzahl g O<sub>2</sub>, die zur Oxydation von 100 g Alkohol unter best. Arbeitsbedingungen nötig sind im Sinne der Gleichungen  $RCH_2OH + O_2 = RCOOH + H_2O$ ;  $2CH_3CHOH \cdot CH_3 + O_2 = 2CH_3COCH_3 + 2H_2O$ . Die Abhängigkeit der Oxydationszahl von Zeit u. Temp. wird untersucht. Für eine gegebene Temp. wird die optimale Oxydationszeit entsprechend der theoret. Oxydationszahl festgesetzt. Mit Hilfe von 2 Gleichungen läßt sich aus der Oxydationszahl u. der D. einer tern. Mischung von A., Isopropylalkohol (I) u. W. deren Zus. ermitteln. A. u. I lassen sich nicht durch fraktionierte Dest. voneinander trennen. Zur Trennung dieser beiden Verbb., bes. zur Isolierung von I aus den äther. Ölen des Weinalkohols, empfiehlt es sich, sie in Verbb. überzuführen, deren Kpp. stark voneinander abweichen u. den störenden Einfl. der Ggw. von W. auszuschalten. Zu diesem Zwecke jodiert man die Alkohole u. führt sodann eine fraktionierte Dest. aus. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 10. 169—76. März/April 1943. Paris, Ministère des Finances, Labor. Central.) WESLY. 7536

F. W. Norris, Nicotinsäure in Braustoffen. In der Gerste sind 90—120  $\mu$ /g, im Malz 90—100  $\mu$ /g enthalten. Die Biere enthalten etwa 10  $\mu$ /g, so daß ein mäßiger Biergenuß mit 5—6 mg Nicotinsäure etwa  $\frac{1}{3}$  des täglichen Bedarfs decken kann. Frühere Biere vor 50—150 Jahren hatten eine höheren Geh. von 15—16  $\mu$ /g. (J. Inst. Brewing 51 [N. S.] 42). 38. Jan./Febr. 1945.) SCHINDLER. 7540

L. Massart, Enzymwirkungen während des Mälzens. 1. Mitt. Das Verhalten der Stickstoffverbindungen. Die beim Abbau von Prolaminen (I) u. Glutelinen (II) freiwerdenden Aminosäuren u. gebildeten Peptone erhöhen den in 5%ig. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. lösl. N während des Mälzens beträchtlich. Die I u. II nehmen dementsprechend ab. Die Best. der Viscosität der Harnstoffextrakte von Gerstenmehl oder Malz ist eine einfache Meth., um den Abbau der I u. II während des Mälzens zu verfolgen. (Fermentatio [Gand] 1946. 2—19. Jan./März. Gent, Univ., École Vet., Labor. de la Fond. A. van der Stricht et de Chim. physiol.) CARLS. 7540

L. Massart, Enzymwirkungen während des Mälzens. 2. Mitt. Das Proteolysevermögen. (1. vgl. vorst. Ref.) Nach LINDERSTRÖM—LANG [1938] sind die proteolyt. Enzyme (I) der Gerste u. des Malzes Proteinase von Typ des Papains. Vf. hat die viscosimetr. Best.-Meth. von KOCH, NELSON u. EHRNST [1939] durch Verwendung des von M. BECKERS [1941] veränderten OSTWALD-Viscosimeters verbessert. Er verwendet eine eine Nacht im Eisschrank aufbewahrte Gelatine (II)-Lsg. (5%ig.) als Substrat, n/50 Acetat-Essigsäurepuffer pH 5,21 u. führt alle Messungen bei 40° im Thermostaten aus. Mit 10 g gemahlenem Malz werden 50 cm<sup>3</sup> Extrakt (30 Min.) hergestellt. Ein Ansatz von 15 cm<sup>3</sup> II-Lsg. + 7,5 cm<sup>3</sup> Extrakt wird 1 $\frac{1}{2}$  Std. in Abständen von 15 Min. im Viscosimeter bestimmt. 5%ig. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. (III) extrahiert I quantitativ (25% mehr als aq. dest.). Cystein aktiviert. Am 4. oder 5. Keimungstag steigt der I-Geh. plötzlich an. Dieser Anstieg stimmt mit der Verminderung des Geh. an Prolaminen u. Glutelinen u. der Vermehrung des in III lösl. N überein. (Fermentatio [Gand] 1946. 23—38. April—Juni.) CARLS. 7540

L. Massart, Enzymwirkungen während des Mälzens. 3. Mitt. Stärke- und Phosphatspaltung. (2. vgl. vorst. Ref.) Der Geh. der Gerste an  $\beta$ -Glycerophosphatase (I) wird am 4. u. 5. Keimungstage deutlich vermehrt. Die Phosphatpaltung (Phosphatolyse) während des Bierbrauens wird durch Stoffe, die die I-Wrkg. hemmen, z. B. NaF, u. ebenso durch eine Temp.-Erhöhung bis zu 70° stark vermindert. (Fermentatio [Gand] 1946. 88—98. Juli/Sept.) CARLS. 7540

R. Breyné und L. Massart, Enzymwirkungen während des Mälzens. 4. Mitt. Allgemeine Analysen. (3. vgl. vorst. Ref.) Vf. bestätigt erneut, daß die höheren Proteinkomplexe (Glutelin, Hordenin) beim Keimen der Gerste zu kleineren Komplexen (Leucosin, Edestin) abgebaut werden. Am 4.—5. Keimungstage beobachteten sie außerdem eine sprunghafte Zunahme der proteolyt. Enzymwrkg., die sich vielleicht zur Prüfung der Braugerste verwenden läßt. Hierzu müßten allerdings noch weitere Sorten untersucht werden. Vf. benutzten Kenia-Gerste, Ernte 1943. — Nach Erreichen der maximalen Enzymwrkg. ist auch das Maximum der Löslichkeit u. des Abbaus erzielt u. die Keimung muß unterbrochen werden. Am Tage nach dem Einweichen der Gerste zeigen die proteolyt. Kurven einen noch ungeklärten Wendepunkt. Ein geringer Kurvenknick am letzten Darretag hängt vielleicht mit der Verminderung des Zucker- u. Proteingeh. durch Melanoidin-Bldg. zusammen. Die 6-zeilige Gerste ist schwerer abzubauen als normale. (Fermentatio [Gand] 1946. 107—15. Okt./Dez.) CARLS. 7540



**D. J. Watson und C. Williams**, *Bergung und Wiederbrauchbarmachen von mit Kriegsgasen verdorbenem Malz*. Angaben über die Einw. von Senfgas oder Lewisit auf Malz, über die Tiefe des Eindringens in das Malzkorn u. über die Entgiftung mit Hilfe der Darren. (J. Inst. Brewing 50 ([N. S.] 41). 292—94. Nov./Dez. 1944.) SCHINDLER. 7540

**Hans Schnegg**, *Beitrag zur biologischen Wasseranalyse unter besonderer Berücksichtigung der Bedeutung der Wasserorganismen bei der Herstellung schwachprozentiger Biere*. Es wird der Einfl. der Zus., bes. der Konz. der Würze, auf die biol. Wasseranalyse eingehend dargelegt u. über die Erfahrungen bei der Durchführung der Wasseranalysen berichtet. Einzelangaben über die Befunde in Quellwässern. (Dtsch. Brauerei 1944. 343—46. 24/8., 363—66. 7/9., 384—95. 21/9., 401—03. 15/10. 1944.) SCHINDLER. 7544

—, *Gigartina decipiens aus Neuseeland als Ersatz für Irish-Moos mit besonderer Berücksichtigung der Brauindustrie*. Der getrocknete u. in der Sonne gebleichte Seetang *G. decipiens* (I) ist klein, schmal, verzweigt, bandförmig, durchscheinend u. meist hellbraun, mit einer kleinen Menge dunkelbrauner bis schwarzer Stücke, frei von Sand u. Schmutz. Zus. (%) W. 14,3, Protein 11,1, Löslichkeit in kaltem W. 44,2, in heißem W. 63,0, Asche 15,4.  $As_2O_3$  4  $\gamma$ , Pb 2  $\gamma$ . I ähnelt somit dem Irischen Moos (II). Der Geh. an  $As_2O_3$  ist jedoch höher als der von II. Eine 6%ig. Lsg. gibt ein mit einer 4%ig. Lsg. von II vergleichbares Gel. Prakt. Vers. in der Brauerei zur Klärung der Würze zeigten eine bessere Wrkg. von I als es bei II der Fall war. Durch Vermischen von I mit einer As-freien Probe kann der As-Geh. auf das erforderliche Maß heruntersetzt werden. (Bull. Imp. Inst. 41. 163—65. Juli/Sept. 1943.) GRAU. 7544

**G. van Roey**, *Filtermasse und ihr wirksames Prinzip „Amiant“*. Übersicht über die für die Bierklärung wichtigen Filtermassen, bes. des die Adsorption begünstigenden Amiants (Asbestos); Verh. u. Mol.-Struktur werden besprochen. (Bull. Assoc. anciens Étudiants Brasserie Univ. Louvain 42. 1—12. Sept. 1946. Löwen, Lab. Brasseries Artois.) GRAU. 7550

**G. van Roey**, *Die Bestimmung der Adsorptionskraft der Filtermasse*. (Vgl. vorst. Ref.) Beschreibung einer einfachen Meth., die Adsorptionsfähigkeit einer Filtermasse zu bestimmen. Als Standardlsg. wird ein Gemisch von Tannin, Pepton u. Dextrin gewählt. Opt. Trübungsmessung vor u. nach der Filtration. (Bull. Assoc. anciens Étudiants Brasserie Univ. Louvain 42. 13—20. Sept. 1946.) GRAU. 7550

**R. A. Webb**, *Die chemische Mikrobiologie von Kaffirbier*. Die in Europa übliche Technik zur Herst. von Kaffirbier stimmt weitgehend mit der der afrikan. Eingeborenen überein. Beschreibung der Milchsäure- u. A.-Gärung, der Mikroflora u. der bes. Rolle von *Aspergillus flavus*. (Biochem. J. 39. XLIX. 1945.) HAEVECKER. 7550

**Ch. Godet und L. Martin**, *Beitrag zur Kenntnis der Weine der Schweiz*. Es werden vollständige Analysen von 3 ostschweizer. 43er Weinen (aus blauen Burgundertrauben, Räuschling u. Riesling Sylvaner aus der Gemarkung Stäfa) mitgeteilt. Dabei wird auch eine Bilanzierung der Säuren u. der bas. Bestandteile nach v. D. HEIDE u. BARAGIOLA vorgenommen. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 37. 327—42. 1946. Zürich, École Polytechn. Fédéral, Labor. de Chim. Agric.) KIELHÖFER. 7554

**A. Widmer**, *Das Braunwerden der Weine und die Behandlung von zum Braunwerden neigenden und braunen Weinen*. (Vgl. C. 1945. I. 111.) Als Ursachen des Braunwerdens der Weine, das ein Fehler u. keine Krankheit ist, werden neben Jahrgang u. Traubensorte vor allem Beschaffenheit des Traubengutes, das Kelterverf. u. die Kellerbehandlung genannt. Durch Tabellen belegte Angaben über Klärung u. Luftbeständigmachen fehlerhafter Weine. (Schweiz. Z. Obst- u. Weinbau 53. 459—64. 23/12. 1944.) SCHINDLER. 7554

**G. E. Mallory und R. F. Love**, *Monochloressigsäure im Wein*. Der Nachw. der Monochloressigsäure (I) im Wein beruht auf der Indigobldg. dieser Substanz mit Anthranilsäure. Die Best. erfolgt nach der Meth. von J. B. WILSON (Extrahieren mit Ae., Best. des  $Cl_2$  nach Hydrolyse als  $AgCl$ ). Arbeitsvorschriften für beides werden angegeben. Andere Cl-Verbb. im Wein werden dabei nicht erfaßt. In authent. Weinen, denen I nicht zugesetzt wurde, wird I auch nicht gefunden. In Weinen u. Schaumweinen des Handels wurden 42—400 ml/g Liter festgestellt. Der

Geh. an I wird bei der Lagerung des Weines nicht vermindert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 207—09. 15/3. 1943. San Francisco, Calif., Alcohol Tax Unit, Bureau of Internal Revenue.) KIELHÖFER. 7554

**R. Deschreider**, *Beitrag zur Untersuchung von Apfeltreber*. Zwischen der gelbildenden Kraft u. dem Viscositätsindex einer Standardpektinlg. besteht eine Beziehung, die durch eine Formel ausgedrückt u. in einem Schaubild wiedergegeben ist. Die Apfeltreber lassen sich nach dem Viscositätsindex in 5 Gruppen einteilen. Die die genannte Beziehung wiedergebenden Kurven gestatten eine Beurteilung des Apfeltrebers auf Grund des darin enthaltenen Pektins, die Best. von dessen gelbildender Kraft, die Einteilung der Treber in verschied. Klassen u. die Ausführung einer zuverlässigen Überwachung in kurzer Zeit u. in Serienanalysen. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 6. 85\*—94\*. Juli 1944. Labor. van de Hoofd groepering „Tuinbouwprodukten“.) WESLY. 7556

**Th. von Fellenberg**, *Nachprüfung des Verfahrens von A. Torricelli zum Nachweis von Tresterwein in Weißwein*. Das Verf. beruht auf folgenden Beobachtungen (vgl. C. 1942. I. 2076): Der Geh. des Weines an Furfurol liefernden Substanzen (von TORRICELLI als Arabinose angesehen) nimmt bei der Gärung auf den Trester zu. Im Tresterwein ist nur die Trester-Arabinose vorhanden (nicht die im Saft enthaltene Arabinose), daneben jedoch noch ein von TORRICELLI als Tresterfaktor bezeichneter Körper, der beim Erhitzen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Rotfärbung ergibt. Die Auswertung der Unters. nach TORRICELLI erfolgt auf graph. Wege, indem die Arabinosewerte als Ordinaten, die Werte für den Tresterfaktor als Abszissen aufgetragen werden. Aus dem Kurvenverlauf wird dann gefolgert, ob ein unverfälschter oder ein mit Tresterwein verfälschter Wein vorliegt. Bei der eingehenden Nachprüfung durch Vf. werden zunächst die beiden vorgenannten Faktoren, ihre Ursache, ihre Best. u. ihre Beeinflussung durch die Traubenbeschaffenheit, die Weingewinnung u. -behandlung überprüft. Auf Grund der Unters. von 90 Wein- u. Tresterweinproben kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß diese Meth. zwar wertvolle Anhaltspunkte liefern kann, aber mit größter Vorsicht anzuwenden ist, um Fehlurteile im positiven u. negativen Sinne zu vermeiden. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. 35. 149—88. 1944. Bern, Eidg. Gesundheitsamt.) KIELHÖFER. 7606

**Luis António de Almeida Goes** und **Artur Vasco Garcia**, *Eine Technik für die Herstellung gefärbter Präparate zur Beobachtung der Bakterien kranker Weine*. Um die störende Eigenfarbe des Weins vor der mkr. Farbrk. auf Bakterien auszuschalten, wird die Probe in 2 Zentrifugierrohren mehrmals je 15 Min. geschleudert, bis auf 15 mm dekantiert u. mit dest. W. aufgenommen, bis Zucker u. Eigenfarbstoff beseitigt sind, dann wie üblich verfahren. (An. Inst. Super. Agronom., Univ. técn. Lisboa 14. 323—25. 1943.) R. K. MÜLLER. 7606

—, *Die quantitative Ermittlung der Essigälchen in Handelsessigen*. Beschreibung einer neuen Zählmeth. in Verb. mit Anfärben der Essigälchen (I) mit Jodeosin. Im Liter Essig sind höchstens 150 I zuzulassen (noch keine Trübung). Erst nach 4 Monaten vermögen sich die I so zu vermehren, daß Trübungen auftreten. (Dtsch. Essigind. 48. 75. 15/11. 1944.) SCHINDLER. 7612

**A. Qureshi**, **Mansa Ram** und **J. N. Ray**, *Bestimmung von Acetylmethylcarbinol in gärendem Medium*. Aus gärenden Zuckerlsgg. kann Acetylmethylcarbinol (I) durch Wasserdampfdest. nach LANGLYKKE u. PETERSON (C. 1938. I. 2596) abgetrennt u. im Destillat mit FEHLINGScher-Lsg. (II) titriert werden. Vff. stellen fest, daß schwankende Werte bei der Oxydation von I mit II auf Polymerisation von I zurückzuführen sind. Zur I-Best. werden zu 10 ml gemischter u. verd. II-Lsg. I-Lsg. u. einige Tropfen Methylblau-Lsg. hinzugegeben. Die Lsg. wird am Rückfluß genau 2 Min. gekocht u. die überschüssige II-Lsg. mit Invertzuckerlsg. zurücktitriert. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 7. 107—12. 1944. Lahore, Univ., Chem. Labor.) MOSLÉ. 7616

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

**Hugo Fredholm**, *Untersuchungen über die Wirkung von ultravioletem Licht bei der Aufbewahrung verschiedener Lebensmittel*. In Unters. über UV-Strahlung beim Lagern von Fleisch, Fett, Eiern usw. wird festgestellt, daß direkte Bestrahlung das Ranzigwerden von Fett fördert, während Bestrahlung der umgebenden Luft ohne Einfl. auf das Ranzigwerden ist. (IVA 17. 42—48. 1946. Stockholm, Sver. Slakteriförbunds forskningslabor.) R. K. MÜLLER. 7634



**Wilfred F. Horner, F. Russell Koppa und H. W. Herbst**, *Probleme über Quecksilber-Fungicide und Wachse*. Vff. berichten über die Probleme, die bei der Verwendung von fungiciden Hg-Verbb. in Wachsen zur Verhinderung der Schimmelbildung auftreten. Es zeigte sich, daß durch höhere Temp., wie sie bei der Herst. der Wachsüberzüge verwandt werden müssen, eine schnelle Zers. der Hg-Verbb. eintreten kann. Bei 105° u. 125° ergab sich folgende Reihenfolge in der Wirksamkeit u. Beständigkeit der Fungicide: Phenylquecksilberstearat (I), Phenylquecksilbersalicylat (II) u. Peridylquecksilberstearat (III). Zur Abtötung der Mikroorganismen müssen wenigstens folgende Konz. im Wachs enthalten sein: I 0,08%, II 0,10%, III 0,35%. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 1069—73. Nov. 1945. Chicago, Ill., Belmont Radio Corp.; Skokie, Ill., Biwa Corp.) KNÖPKE. 7634

**F. P. W. Winteringham und A. Harrison**, *Durchlässigkeit imprägnierter Gewebe für Vergasungsprodukte*. Sollen Nahrungsmittel u. dgl. gegen Insektenbefall vergast werden, ist es oft zweckmäßig, die Nahrungsmittel mit einer gasdichten Decke zu umhüllen u. das Gas hinein zu lassen. Vff. haben Vers. gemacht, welche Imprägnierungen am undurchlässigsten für CH<sub>3</sub>Br u. HCN sind. Die Prüfung geschah an einem Glasapp., der mit dem zu prüfenden Gewebe an einer Seite geschlossen war. Die Durchlässigkeit wurde an der Abnahme des in dem Glasballon befindlichen Gases gemessen. Vff. prüften eine Anzahl Gewebe, die z. B. mit Polivinylchlorid oder Nitrocellulose imprägniert waren, oder solche mit Kautschukimprägnierung usw. Die Ausdeutung der Resultate war sehr schwierig: so zeigen Ballonstoffe für CH<sub>3</sub>Br eine weit größere Durchlässigkeit als für CNH. Es muß dies auf einer physikal. Sorption des CH<sub>3</sub>Br an den Geweben beruhen. Mitunter trat auch chem. Rk. zwischen CH<sub>3</sub>Br u. dem imprägnierten Gewebe ein. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 409—12. Dez. 1946.) FRIEDEMANN. 7634

**F. Hirst und W. B. Adam**, *Neuere Fortschritte bei der Untersuchung von Wasserstoffbombagen*. Detaillierter Erfahrungsbericht der Kriegszeit über chem. Auftreibungen von Konservendosen. (Annu. Rep. Fruit Vegetable Preservat. Res. Stat. Campden 1945. 12—31.) HÜCKSTÄDT. 7634

**Harry Lundin**, *Konservierung von Lebensmitteln durch Trocknung und Schnellgefrieren*. Zusammenfassender Vortrag. (Kungl. Lantbruksakad. Tidskr. 83. 519 bis 546. 1944.) R. K. MÜLLER. 7636

**R. Grau**, *Über das Verhalten von Trockendickblut, Trockenblutplasma und anderen pulverförmigen Lebensmitteln bei verschiedenen Feuchtigkeitsgraden*. Trockendickblut, Trockenblutplasma, Roggen- u. Weizenmehl u. Milei mit n. Wassergeh. u. in weitgehend getrocknetem Zustand wurden in Exsiccatoren bei verschied. relativen Luftfeuchtigkeiten (über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verschied. Konz.) aufbewahrt u. die Entw. des Wassergeh. mit der Zeit verfolgt. Es zeigte sich, daß Trockenblutplasma eine bes. hohe Hygroskopizität besitzt u. bei hohem Wassergeh. trotzdem nicht verdarb, während sich die übrigen Stoffe gleichsinnig verhalten. Die endgültigen Wassergehh. sind von der relativen Luftfeuchtigkeit abhängig, gleichgültig, ob eine Wasserzunahme oder Wasserabgabe erfolgt war (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 87. 174—87. Jan./März 1944.) KRUSEN. 7636

**G. Butschek**, *Die Eignung der aus Sulfitablauge erzeugten Hefe für die menschliche und tierische Ernährung*. Der Literatur- u. Analysenbericht gipfelt in einer Empfehlung der Sulfitablaugewuchshefe nach dem Lüftungsverf. für die Ernährung mit Eiweiß. Immerhin müßten die 0,36% Cystin ergänzt werden, wenn tier. Eiweiß ersetzt werden soll. Nach der von FELIX u. PENDL über die Aminosäuregehh. der Sulfitablaughefe aufgestellten Tabelle sind von 7,4 g Gesamt-N 1,0 g Purin-N, so daß nur 28% der Hefe als Eiweiß mit Pepsin-HCl sich lösen u. sich bei mehr als 30 g Hefe/Tag der Blutharnsäurespiegel des Menschen erhöhen kann. Eine Tabelle der B-Vitamingehh. der Buchen-, Bier-, Back- u. Holzzuckerhefe. 6 Tabellen. — 46 Zitate. (Chemiker-Ztg. 68. 230—33. 13/12. 1944. I. G. Farbenindustrie, Wissenschaftl. Labor.) GUDE. 7646

**P. A. Belter, A. C. Beckel und A. K. Smith**, *Sojaeiweißherstellung. Mit Alkohol und mit Petroläther extrahierte Flocken werden bei Verwendung in einer Versuchsanlage miteinander verglichen*. (Vgl. C. 1947. 409.) Die extrahierten Flocken werden mit W. oder verd. NaOH bei pH 6,6 bis 11,4 aufgenommen u. ungelöste Teilchen durch rotierende Siebe verschied. Maschenweite entfernt. Dann wird das Eiweiß mit Säure bei pH 5—4 gefällt, mit Vakuumtrommelfilter mit Bandaufgabe abfiltriert u. bei 120° F getrocknet. Etwa 1/4 des Flockengewichts fällt als Trockeneiweiß an, während über die Hälfte mit dem Eiweißgeh. des Ausgangsstoffes (15—50%) in die

Viehfütterung geht. In der Molke bleiben Kohlenhydrate, Proteosen, Albumine u. andere lösl. Stoffe. Hinsichtlich Farbe, Geruch, Geschmack u. Tauglichkeit für Kunst- u. Klebstoffe geht man am besten von Flocken aus, die mittels Äthanol 20:1 bei 30° F entfettet sind. — 7 Literaturzitate, 3 Fig., 2 Tabellen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 799—808. 11/9. 1944.) GUDE. 7646

**N. I. Prosskurjakow, I. N. Maslow und K. N. Tschishowa, Die Änderungen der autokatalytischen Aktivität und des Kohlenhydrat-Amylase-Komplexes bei der Roggenreifung und -Keimung.** Die amylolyt. Aktivität erleidet bei der Reifung des Roggenkorns keine bes. Veränderungen, wogegen beim Keimen eine beträchtliche Erhöhung, bes. der  $\alpha$ -Amylase, beobachtet wird. Erhitzen in strömendem Dampf bringt die enzymat. Aktivität fast zum Verschwinden. Diese Behandlung erhöht die Resistenz der Stärke gegenüber  $\alpha$ -Amylase im reifenden Korn u. vermindert die Resistenz im keimenden Korn. Schlechte Backfähigkeit des Mehls rufen von einer Zumischung von solchem Korn resultieren, das der Keimung unterlag. (Биохимия [Biochimia] 11. 473—80. 1946.) SCHEFFELE. 7664

**K. Täufel und J. Dontscheff, Zur Statistik der Verbreitung des Nicotinsäureamids in Lebensmitteln pflanzlicher und tierischer Herkunft.** Mittels der Bromcyan-Anilin-Rk. wurden nach früher beschriebenen Verff. (Vgl. C. 1944. I. 1397.) Lebensmittel sowie Hefe u. Hefepräpp. untersucht. Der Geh. dieser an Nicotinsäureamid ist in einer Tabelle festgelegt. Bemerkenswert ist bes., daß bei Cerealien der Geh. an Nicotinsäureamid mit sinkendem Ausmahlungsgrad eindeutig absinkt. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 87. 187—92. Jan./März 1944. Dresden, T. H., Inst. für Lebensmittel- u. Gärungschemie.) LIEBNER. 7664

**R. A. McCance, E. M. Widdowson, R. Moran, W. J. S. Pringle und T. F. Macrae, Die chemische Zusammensetzung von Weizen und Roggen und der daraus gewonnenen Mehle.** Proben von Manitoba u. typ. engl. Weizen wurden allein u. in verschied. Mischungen u. mit verschied. Graden der prozentualen Ausmahlung in Handels- u. Laboratoriumsmühlen gemahlen u. analysiert. Die Ergebnisse wurden auf 15%ig. Feuchtigkeit berechnet. Manitoba enthielt mehr Eiweiß (N · 5,7) (I), Fett, Mg, Fe u. Zn u. weniger Kohlenhydrate (II), K, Ca u. Cu als der englische. Der Purin-N war beträchtlich höher im Manitoba. Jedoch wird hiervon viel mehr fortgemahlen als vom Gesamt-N, so daß das Verhältnis Purin-N · 100/Gesamt-N vom ganzen Korn bis zum Patentmehl beständig fiel. Die Mehle enthielten mit abnehmender Ausmahlung zunehmende Mengen von II, aber weniger von allen anderen Stoffen mit Ausnahme von Chloriden. Es werden die Ausmahlungen mit Handels- u. mit Laboratoriumsmühlen verglichen. Die Unterschiede liegen hauptsächlich beim Riboflavin- u. Fett-Geh. Die Zus. der Roggenkörner war ähnlich der des Weizens. Beim Mehl war die Abnahme des I-Geh. beim Übergang zu feineren Mehlen beträchtlich größer als beim Weizen. Roggen enthält weniger Faser, aber da diese schwer zu entfernen ist, enthielt selbst das feinste Mehl 0,22% davon. (Biochem. J. 39. 213—22. 1945. St. Albans, Cereal Res. Station and Dep. of Med.) BENISCHKE. 7664

**M. Istin und H. Roussel, Beitrag zur Untersuchung der Viscositätsänderungen von Brot.** Im Juli 1941 wurden in Tunis Veränderungen der Viscosität von Brot beobachtet, die durch die Ggw. sporenbildender Keime vom Typ des B. mesentericus, B. subtilis u. B. anthracoides bedingt waren. Stärke wird durch die Mikroorganismen in Dextrin u. dann in reduzierende Zucker verwandelt. Maßgebend ist die Temp. (Optimum bei 30°), die Zeit (24—48 Std. nach Verlassen des Ofens) u. die Acidität (ein Brot vom  $p_H < 5$  ist selten verändert). Die Keime stammen aus dem Mehl. Die Infektion kann durch sorgfältiges Waschen des Getreides mit reinem W., Zubereitung des Teiges mit Sauerteig oder Säurezugabe u. Aufbewahrung des Brotes in kühlen Räumen verhindert werden. (Arch. Inst. Pasteur Tunis 30. 151—64. Dez. 1941.) LANGECKER. 7674

**W. F. Geddes, Die Amylasen des Weizens und ihre Bedeutung für die Bäckerei- und Müllereitechnologie.** Nach einem Überblick über die derzeitigen Vorstellungen über Amylasen wird kurz die Best. derselben (unter Berücksichtigung der für Mehle zuerst von RUMSEY eingeführten autolyt. Methoden) besprochen. Das Weizenkorn enthält wenig  $\alpha$ -Amylase (I), dagegen viel  $\beta$ -Amylase (II). Bei Keimen erfolgt starke Zunahme von I u. auch von II. Vf. glaubt im Gegensatz zu anderen, daß I beim Keimen tatsächlich synthetisiert wird, wogegen II lediglich aktiviert oder proteolyt. freigelegt wird. — Der bei Autolyse von Weizenmehlsuspensionen gefundene „Maltosewert“ hängt von einer Reihe von Faktoren ab: Geh. an I u. II.; Geh. an beschädigten Stärkekörnern; Angreifbarkeit der unbeschädigten Stärkekörner;



der Einfl. des Mahlens, wobei die Stärkekörner teils lediglich an der Oberfläche beschädigt werden, teils aber in Abhängigkeit von Größe u. Härte der Teilchen sowie vom Walzendruck auch „innere“ Schädigungen erfahren, was bei Anfärbung mit Jod oder Congorot erkannt werden kann; Einfl. von Varietät u. Wachstumsbedingungen. Die Schädigungen beim Mahlen sind bei den amerikan. Weizen (welche härter sind, mit geringerem Wassergeh. nach kurzer Konditionierung u. bei höherem Druck u. höherer Geschwindigkeit der Walzen gemahlen werden) größer als bei europäischen Verarbeitungsweisen. — Die Gasbildungsfähigkeit (gasing power) der Mehle wird als die von einem Mehl + W. + Hefe-Teig in einer bestimmten Zeit gebildeten Gasmenge angesehen; sie steht in Abhängigkeit vom Maltosewert bzw. vom Geh. an Diastase. Die Ermittlung der Gasbildungsfähigkeit ist der des Maltosewertes vorzuziehen. Es existieren eine Anzahl von geeigneten Apparaturen, z. B. Fermentograph BRABENDER. — An der Teiggärung sind neben den Enzymen der Hefe auch die I u. II des Mehles beteiligt. Bei der Teiggärung ist die Zuckerbildg. durch den Geh. an II begrenzt. Jedoch liefert die I, vorzugsweise aus beschädigten Stärkekörnern, so viel durch II angreifbare Prodd., daß unter dem Einfl. der beiden Enzyme eine rasche Zuckerbildg. beobachtet wird. — Zur Bedeutung der Amylasen bei der Brotherst.: I muß in gewissen Grenzen gehalten werden, da sonst die Teige zu weich werden (z. B. durch übermäßigen Zusatz von Malz-Backhilfsmitteln); die frühere Vorstellung, daß beim Weichwerden von Teigen in der Hauptsache Proteasen wirken, wird abgelehnt. Als Hauptquelle für Zusätze von I werden Malzextrakte aus Gersten- u. Weizenmalz bezeichnet; erwähnt wird die Möglichkeit der Verwendung von I aus *Aspergillus Oryzae*; bakterielle Amylasen werden wegen ihrer großen Thermostabilität u. der daher beim Backen zu lange fortgesetzten I-Wrkg. abgelehnt. — Zum Schluß werden die Methoden zur Best. der I u. II in Backhilfsmitteln besprochen, wobei die enzymchem. Methoden dem Backvers. vorgezogen werden; wenn auch die Gebäckqualität letztlich ausschlaggebend für die Bewertung ist, so ist der Backvers. doch für Routineunterss. ungeeignet. (Advances in Enzymol. 6. 415—68. 1946. St. Paul, Minn., Univ., Div. of Agric. Biochem.)

HESSE. 7674

J. R. Hawthorne und E. B. Bennion, *Temperatureinfluß auf die Schlag- und Backfähigkeit von durch Zerstäuben getrocknetem Ei*. Bei verschied. Temp. (u. Zeiten) wurden die Voll. entstandenen Schaumes festgestellt. Bes. bewährt hat sich das Erwärmen auf 50° unter Zusatz von Wasser. Hierdurch ist auch das für Backteig bei einem spezif. Gewicht von 0,33 günstigste Voll. des Schaumes erzielbar. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 61. 151—53. Okt. 1942. Cambridge, Low Temp. Station for Res. in Biochem. and Biophysics, National School of Bakery, Borough Polytechnic, S. E. 1.)

LIEBNER. 7674

J. P. Drew und D. Deasy, *Kartoffelverluste während der Lagerung*. Kartoffeln, welche eingemietet werden sollen, dürfen erst nach vollständiger Verrottung des Krauts geerntet werden. Mit Vorteil werden die letzten Krautreste durch Besprühen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerstört. Man vermeidet hierdurch einen Befall mit Krankheitskeimen. Nach dem Roden sollen die Kartoffeln auf dem Felde gut abtrocknen, vor dem Einmieten müssen sie sortiert werden, vor allem müssen verletzte Knollen entfernt werden. In der Miete muß jeder Zutritt von Regenw. verhindert werden. Abgesehen von Abgang durch Faulung treten Lagerverluste durch Stärkeveratmung u. vorzeitiges Sprossen ein. Trotz aller Vorsicht können Verluste bis zu 15% eintreten. (J. Dep. Agric. [Dublin] 40. 306—14. Sept. 1943. Dublin, Univ., Coll.)

GRIMME. 7078

W. Halden und J. Fleischanderl (unter experimenteller Mitarbeit von Renate M. Czmiel, Helga Duitschmid, B. Strzelbicki und Gerda Uhlen), *Zur biologischen Bewertung von Sojaprodukten*. I. Mitt. *Über Sojakeimung*. Mit einem Sonderabschnitt: *Lösliche Kohlenhydrate in Sojaprodukten* (nach experimentellen Befunden von H. Thaler). Die ganze Sojabohne ist, im Gegensatz zum Getreidekorn, ein ruhender Keim von höchster biolog. Ausgeglichenheit der Nähr- u. Wirkstoffe. Diese Ausgeglichenheit erleidet durch das „Ankeimen“, bes. wenn dies nach dem techn. Verf. von SEIBOLD unter W. mit Zusatz von Nährsalzen erfolgt, Einbußen. Erhebliche Mengen der Inhaltstoffe werden durch enzymat. Vorgänge abgebaut u. mit den Abwässern entfernt. Der Verlust beträgt etwa 1,6—3,2% u. besteht in der Hauptsache aus lösl. Kohlenhydraten, Mineralstoffen, etwas Eiweiß, Fett u. Phosphatiden. Beim darauffolgenden Kochen der gequollenen Masse ergeben sich weitere Verluste von 5—6%, so daß die Gesamtverluste 11—14% betragen. Dabei nehmen vor allem auch die Schutzstoffe gegen das Verderben ab, so daß die Masse bei höherer

Temp. säuert u. ranzig wird, im Gegensatz zu gequollenem vollfetttem Sojamehl. Da in der Sojabohne fast keine Stärke vorhanden ist, kann das Quellen u. Keimen nicht mit dem Mälzen von Getreide verglichen werden. Die Sojabohne benötigt als Ölpflanze zum echten Keimen bes. viel O<sub>2</sub>, was ihr bei diesem techn. Verf. unter W. nicht geboten wird. Dabei nehmen außer den genannten Stoffen auch das *Vitamin B* ab. Eine Zunahme im *Vitamin C*-Geh., wie sie bei n. keimenden Samen, auch bei Sojabohnen, beobachtet wird, tritt nicht ein. Es wurde nach anfänglicher Zunahme bald wieder eine Abnahme bei längerem Liegenlassen der gequollenen Bohnen in W. gefunden. Im ganzen wurde bei dem Keimverf. nach SEIBOLD eine weitgehende Entwertung der Sojabohnen infolge der Unterdrückung der biolog. Keimung sowie eine Schädigung des natürlichen Wirkstoffgefüges erreicht. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 86. 403—19. Nov./Dez. 1943. Graz, Univ., Med. chem. Inst.)

O. BAUER. 7684

**Tatsuyuki Kita und Tominosuke Katsurai**, *Röntgenuntersuchung von autoklaviertem Reis*. Die Struktur von poliertem, nicht klebrigem Reis bleibt nach Autoklavieren zwischen 100° u. 150° die gleiche wie nach gewöhnlichem Kochen. Gefrieren zerstört die Struktur in beiden Fällen nicht. Auch Autoklavieren in 1%ig. NaCl-Lsg. bei 150° ergibt keine andere Struktur als beim Kochen. Reis ändert seine Struktur nicht beim Autoklavieren mit A. bei 100°, er kann in A. nicht gekocht werden. Nichtklebriger japan. u. thailänd. Reis sowie thailänd. Klebreis geben das gleiche Röntgendiagramm. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1121 bis 1122. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 22. 10. Febr. 1943.)

PH. FRESSENIUS. 7686

**I. F. Radu**, *Die industrielle Verwertung der Weintrauben durch künstliche Deshydratisierung*. Verss. mit 9 rumän. Weintraubensorten zeigten, daß Beeren mit > 90% Fruchtfleisch im frischen u. > 60% Zucker im getrockneten Zustand bei 20% Wassergeh. durch Vorbehandlung mit warmer NaOH-Lsg., S u. durch Deshydratisierung zu Rosinen verarbeitet werden können. — Analyt. Werte der Rosinen (bezogen auf 20% Wassergeh.): Gesamt-N: 0,501—0,816%, Asche: 2,04 bis 2,83%, Alkalinität der Asche: 36,88—62,34 cm<sup>3</sup> n/1 NaOH, Phosphate: 5,20 bis 6,20 cm<sup>3</sup> n/1 NaOH, SO<sub>2</sub>: 0,090—0,110 g%. (An. Inst. Cercetări agronom. României [Ann. Inst. Rech. agronom. Roum.] 14. 289—308. 1942.) RANG. 7688

**T. D. Fontaine, Carolyn Samuels und George W. Irving jr.**, *Eigenschaften des Erdnußmehls. Einfluß der Herstellungsbedingungen*. (Vgl. Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. [1944.] 164.) Bei der derzeitigen Technik der Erdnußverarbeitung fällt ein Mehl an, dessen N durchschnittlich nur zu 50% mit 1 mol. NaCl-Lsg. peptisiert wird. Dies weisen KJELDAHL-Bestimmungen aus. Flocken der wertvollen weißhäutigen Pearl-Varietät sind 30, 60, 90, 120 u. 150 Min. feuchter u. trockener Hitze bis 118° ausgesetzt worden. Eine Reihe Proben ist vorher, die andere nachher einer Fettextraktion unterworfen, dann gemahlen u. in der 40fachen Menge 0,0025 n NaOH u. 1 mol. NaCl gelöst worden. Das Mittel der besten Peptisierbarkeiten nach den vier verschied. Wärmebehandlungen beträgt 92%. Für diese sind vor der Fettextraktion bei 100%ig. Feuchtigkeit 80° 30 Min., bei trockener Hitze 105° 90 Min., nachher entsprechend 80° 60 Min. bzw. 110° 120 Min. erforderlich. Höhere Tempdenaturieren das Eiweiß. 4 Tabbl., 3 Diagramme. — 7 Literaturzitate. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 625—27. Juli 1944. New Orleans, La., U. S. Dep. of Agric., Southern Regional Res. Labor.)

GÜDE. 7688

**D. Traill und A. McLean**, *Extraktion von Erdnußproteinen*. Unter Benutzung von industriell durch Extraktion gewonnenen bzw. von unter definierten Bedingungen mit PAe. selbst hergestellten Proben von entfettetem Erdnußmehl bekannter Herkunft werden Verss. zur Extraktion der Proteine (Globuline Arachin u. Conarachin) mittels wss. NaOH (0,15%ig.) bei 20° ausgeführt; Fällung der Globuline durch Ansäuerung des Extraktes auf den isoelekt. Punkt (p<sub>H</sub> 5,0—5,5); Ermittlung des Geh. der Erdnüsse an Öl u. Gesamt-N, des N-Geh. der Proteinfällung sowie der restierenden Mutterlauge. Es zeigt sich, daß die Menge an fällbarem Eiweiß zurückgeht, wenn das entfettete Mehl vor der Extraktion mit wss. NaOH höheren Temp. (vor allem über 100°) ausgesetzt war (Koagulation). Über 90% des im Erdnußöl vorhandenen N sind extrahierbar, aber davon nur 55—85% fällbar. Die Ausbeute an Protein läßt eine Beziehung zum Gesamt-N der Erdnuß nicht erkennen, wohl aber zu demjenigen des entfetteten Mehles. Mit der Entfernung des Wachstumsortes vom Äquator fällt der Fettgeh. der Erdnüsse ab, der Proteingeh. steigt an. Unabhängig von der Herkunft ist der Geh. der Proteinfällung an N vergleichsweise gleichbleibend (16,9—17,3%); da der N-Geh. von reinem Arachin u.



Conarachin 18,29% beträgt, wird bei der gewählten Extraktion ein relativ reines Protein erhalten (rund 95% ig.). (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Comm. 64. 221 bis 224. Aug. 1945. Stevenston, Ayrshire, Imperial Chem. Ind., Ltd., Explosives Div., Res. Labors.)  
TÄUFEL. 7688

**W. V. Cruess**, *Enzyme in Trockengemüsen*. Ungebleichte dehydrierte Gemüsearten (Kohl, Spargel, Möhren, Erbsen, Bohnen, Spinat usw.) zeigten nach 6 Monaten bei 30° keine, getrocknete rohe Kartoffeln eine nur schwache Peroxydasereaktion. Wurden die Vegetabilien nach 5 Min. langem Bleichen zwischen 65,5 u. 100° dehydriert u. 1 Jahr gelagert, so reagierten sie ebenfalls negativ, ebenso leicht gebleichte Möhren u. Bohnen nach weniger als 30 u. Erbsen nach weniger als 90 Tagen bei 35° C. Nur Brei u. Kartoffeln zeigten nach 4 Monaten noch eine schwache Peroxydasereaktion, die aber beim Lagern merklich abnahm. Die an gebleichten Vegetabilien beobachtete Katalase-Rk. nahm beim Lagern ab u. verschwand schließlich ganz; die an bei 100° C gebleichten Erbsen beobachtete Rk. war keine echte Katalasereaktion. (Science [New York] 100. 148. 18/8. 1944. Berkeley, Calif. Univ., Coll. of Agric., Food Technol. Div.)  
DEHN. 7690

**F. Weber und H. Deuel**, *Über die Bewertung von Filtrationsenzymen*. Allg. Ausführungen über die Verbreitung u. die Eigg. der Pektinase, des wirksamen Fermentes der Filtrationsenzyme mit zahlreichen Literaturangaben. Zur Ermittlung der Aktivität von Pektinase-Präpp. wird ein einfacher Viscositätstest, der den Bedingungen der Saftklärung angepaßt ist, unter Mitteilung einiger Anwendungsbeispiele beschrieben. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 36. 368 bis 377. 1945. Zürich, Eidg. TH, Agrikulturchem. Inst.)  
KIELHÖFER. 7706

**H. Hadorn**, *Über Obstsaftkonzentrate*. In den zur Geschmacksverbesserung mit Kalk oder Alkalilauge entsäuerten Konzentraten von Obstsaften sind die Gehh. an Asche u. deren Alkalität stark erhöht. Der Geh. an schwefeliger Säure variierte bei den Konzentraten sehr stark. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 36. 334—44. 1945. Labor. des Eidg. Gesundheitsamtes.)  
GUDE. 7706

—, *Statistik von Kernobstsaften des Jahres 1945*. Zusammenfassung von Unters.-Ergebnissen von Obstsaften aus der Ernte 1945 von 8 Schweizer Untersuchungsanstalten. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 37. 135. 1946. Bern, Eidg. Gesundheitsamt.)  
PH. FRESENIUS. 7706

**William Edwyn Isaac**, *Aufbewahrung künstlicher Citruspulver*. Karamelisierung durch Citronen- oder Weinsäure und verschiedene Zucker bei hohen Temperaturen. Künstliche Citronen- oder Orangensaftpulver unterliegen bei Lagerung bei 98° oder 110° F in wasserundurchlässigen Behältern einer Veränderung unter Dunkelbraunfärbung. Diese kommt zustande durch das bei hoher Lagertemperatur von der Citronensäure (I) abgegebene Kristallwasser oder das bei Verwendung kristallwasserfreier d-Weinsäure (II) sonst im Pulver vorhandene W., das vorhandene Sucrose (III) hydrolysiert u. den Fructose-(IV)anteil karamelisiert. Die Erscheinung tritt in gleicher Weise bei Sorbose u. IV oder solchen Zuckern auf, bei deren Hydrolyse IV frei wird. Aldoheptosen oder solche freisetzenden Zucker bewirken keine Karamelisierung, ebenso nicht Xylose. Die Karamelisierung kann vermieden werden, wenn wasserfreie I, II bei Abwesenheit von sonstigem W. oder Glucose statt III zur Herst. der Pulver verwendet werden. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 470—74. April. 1943. Cape Town, Union of South Africa, Government Low Temp. Res. Lab.)  
PH. FRESENIUS. 7706

**J. Pritzker und R. Jungkunz**, *Über den Mohrenpfeffer*. Mohrenpfeffer, Senegal-Negerpfeffer oder Kani hat degustative u. chem. Eigg. des Pfeffers sowie der Muskatnuß, 13mal mehr Harz, 4mal mehr Ae.-Extrakt u. nur  $\frac{1}{10}$  soviel Piperin wie Pfeffer. U. a. sind 4,4% Stärke u. die Kennzahlen des Harzes in Mohrenpfeffer ermittelt worden. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 36. 308—16. 1945. Basel.)  
GUDE. 7714

**A. Cornwell Shuman und Lucius W. Elder jr.**, *Schaltheit oder Ranzigkeit von geröstetem Kaffee*. Verss. über den Einfl. von Feuchtigkeit, Oxydation der arom. Stoffe u. Flüchtigkeit der Aromastoffe auf den Geschmack von Kaffee zeigen: Hermet. im Vakuum verschlossener Kaffee bleibt 48 Tage frisch. Ständig mit trockenem N<sub>2</sub> gespülter Kaffee bleibt 55 Tage verhältnismäßig frisch, weil er so viel Aromastoffe enthält, daß die Gasspülung den Geschmack nicht beeinträchtigt. In luftleeren Gefäßen aufbewahrter Kaffee erleidet keinen nachweisbaren Geschmacksverlust. Der durch die Behandlung von Kaffee mit O<sub>2</sub> hervorgerufene

schale Geschmack kann durch Spülen mit einem inerten Gas mindestens teilweise beseitigt werden. Wenn die Oxydation (bes. in einem verschlossenen Gefäß) weit genug vorgeschritten ist, läßt sich der schale Geschmack nicht mehr durch Inertgasspülung entfernen. Die nachst. Maßnahmen, geordnet nach der Wirksamkeit gegen das Auftreten bis zur Begünstigung des Auftretens von Schalheit ergeben sich für die Aufbewahrung von Kaffee: Hermet. Vakuumverpackung; Spülung mit feuchtem oder trockenem  $N_2$ ; hermet. Verpackung mit Feuchtigkeit ohne  $O_2$ ; hermet. Verpackung mit trockenem  $O_2$ ; Spülung mit trockenem  $O_2$ ; Spülung mit feuchtem  $O_2$ ; hermet. Verpackung mit  $O_2$  u. W.; hermet. Verpackung mit  $O_2$  bei Atmosphärendruck. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 778—81. Juli 1943. Hoboken, N. J., General Foods Corp.)  
WESLY. 7720

**Ruben Descartes de G. Paula**, *Der lösliche Kaffee. Seine neuen technisch-industriellen Fortschritte*. Vf. betrachtet die industrielle Herst. von „lösl. Kaffee“ (I) in ihrer Bedeutung für die Hebung der brasilian. Kaffee-Ind. u. verspricht als wichtigen Fortschritt die Konservierung der Geschmacks- u. Geruchsstoffe (Tabelle) im Extrakt, bes. die Fixierung des Aromas durch Zusätze von Zuckern (da letztere dem in der Nahrungsmittelind. Üblichen entsprechen, wird Lockerung der strengen brasilian. Bestimmungen empfohlen). Die Alterungsbeständigkeit des I wird damit erklärt, daß dieser semikrist. u. ohne bes. Adsorptionswrkg. für Gase ist im Gegensatz zum gerösteten, etwas verkohlten Kaffeepulver, das ein amorphes kräftiges Adsorbens für  $O_2$  ist, wodurch dieser auf die Aromakomponenten einwirken kann. (Minist. Trabalho Ind. Commere., Inst. nac. Technol. 1946. 1—20. Rio de Janeiro, Div. de Ind. quím. org.)  
v. DECHEND. 7720

**Jesse A. Pearce**, *Die Entwässerung von Schweinefleisch*. Die besten Resultate wurden erhalten bei einer Vorkochung im offenen Kessel mit direktem Dampf, worauf die zerkleinerte M. im Tunnelofen bei einer Luftgeschwindigkeit von 700 bis 1200 Fuß/Min., einer Lufteingangstemp. von 70—80°, einer Ausgangstemp. von 55—70° getrocknet wird. Der Wassergehalt des Fertigprod. soll nach 4 Std. 3—4% betragen. (Canad. J. Res., Sect. D 21. 394—404. Dez. 1943. Ottawa.)  
GRIMME. 7750

**R. Grau**, *Einige kolloidchemische Untersuchungen über Trockendickblut*. Um das bei Verwendung von Trockendickblut (getrocknete Blutkörperchenmasse) bei der Speiserherst. auftretende „Sandigwerden“, das auf einer ungenügenden Quellung des Trockendickblutes beruht, zu verhindern, wurde die quellungs-fördernde Wrkg. von Zusätzen von *Essigsäure* (I) u.  $NaHCO_3$  in verschied. Konz. untersucht. Als Maßstab wurden die Schaumbeständigkeit u. die Sedimentationsgeschw. u. Sedimentvol. des hitzeokoagulierten Sols bestimmt. Während  $NaHCO_3$  ohne Wrkg. war, zeigte I einen quellungsfördernden Effekt mit steigender Konzentration. Vf. empfiehlt den Zusatz von etwa 0,5% I, wodurch noch kein deutlich saurer Geschmack hervorgerufen wird. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 87. 166—74. Jan./März 1944.)  
KRUSEN. 7750

**Joseph F. Puncocar, William B. Lanham jr. und Hugo W. Nilson**, *Einige Wirkungen der Ultraviolettbestrahlung auf Schellfisch-Filets*. In einigen Vers. werden an Fischfilets Nutzen einer Bestrahlung mit UV-Licht u. deren günstigste Einw.-Dauer festgestellt. Die dem Handel entnommenen Filets zeigen nach 1std. Bestrahlung bei einem Lampenabstand von 30 cm keine Beeinträchtigung des Aussehens n. Genußwertes. Bei mehr als verdoppeltem Vitamin D-Geh. fand sich bei den bestrahlten Proben nach weiterer Lagerung viel geringere  $NH_3$ -Bildung. Der Bakteriengh. war entsprechend zurückgegangen, wobei allerdings nur die an der Oberfläche sitzenden Bakterien betroffen waren. UV-Bestrahlung von Reinkulturen der am häufigsten gefundenen Bakterienarten zeigte, daß *Achromobacter*, *Pseudomonas*, *Micrococcus* u. *Staphylococcus*-Arten bereits nach 2 Min. abgetötet sind. Lediglich für Kolonien von *Flavobacter* wird die doppelte Zeit benötigt. (U. S. Dep. Commerce, Bur. Fisheries, invest. Rep. 2. Nr. 43. 1—8. 1939.)  
ZOPFF. 7752

**Maria del Rosario García Olmedo**, *Untersuchungen über die Zusammensetzung und den Nährwert des Laiches des Mujol-Fisches*. Der im Mittelmeer reichlich vorkommende *Mugil cephalus*, „Meeräsche“, liefert einen kaviarähnlichen Laich, dessen Analyse (W., N.-Geh., Proteine, Fett, JZ. der Fette, Unverseifbares, P.-Geh., Asche, Ca., Mg) beschrieben wird. (An. Real. Acad. Farmac. 9. 383—400. Okt. 1943.)  
ALTPETER. 7752



**Benjamin Makower**, *Adsorptionswasserdampfdruck bei entwässerten Eiern*. Bei den neuen Trockenmethoden wird auf einen Wassergeh. bis unter 2% getrocknet. Dadurch wurden für Trockenapparate u. Verpackungsmaterial die Dampfdruckkurven dieser Gebiete erforderlich. Der Gleichgewichtswasserdampfdruck von Trockenei (in Sprühtrocknern hergestellt) wurde zwischen 17,1° u. 70° bei Feuchtigkeitsgeh. zwischen 0,5 u. 5,5% gemessen. Gearbeitet wurde nach 2 Trockenmethoden: Im Vakuumöfen bei 110° u. 2—5 Torr (5 Std.) (I) u. in Vakuum-exsiccatoren über Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (II). II gab einen um 0,15% niederen Wassergeh. (0,35%) als I (0,50%). — Für Dampfdrucke über 25 Torr wurde eine Meßapp. entwickelt. Bei 70° trat teilweise Zers. ein (Nachweis von CO<sub>2</sub> im Dampf). Die Ergebnisse stimmten gut mit ähnlichen Werten von im gefrorenem Zustand getrockneten Eiern überein. Die Analyse erfolgte nach OTHMER auf graph. Wege. Adsorptions- u. Kondensationswärmen konnten hieraus ermittelt werden. Die Adsorptionsisothermen lassen sich nach der Theorie von BRUNAUER, EMMET u. TELLER innerhalb gewisser Grenzen aufstellen. Weiter wurde die Denaturierung des Eiweißes bei verschied. Temp. gemessen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 1018—22. Okt. 1945. Albany, U. S. Dep. Agric.) ZOPFF. 7754

**C. F. M. Fryd und S. W. F. Hanson**, *Trockenei. Die Beziehung der Analyse zum Geruch*. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 55—56. Febr. 1945. Liverpool, Government Labor.) LIEBNER. 7754

**A. H. Woodcock und Margaret Reid**, *Trockenvolleipulver*. 9. Mitt. *Wirkung der Trocknungsart auf die Qualität*. Vergleichende Verss. zeigten, daß man bei der Volleitrocknung im Zerstäubungsverf. zu den besten Resultaten kommt bei einer Eingangstemp. der Luft von 107° u. einer Ausgangstemp. von 60°. (Canad. J. Res., Sect. D 21. 389—93. Dez. 1943. Ottawa.) GRIMME. 7754

**D. S. Davis**, *Eidotter-Nomogramm für Mayonnaise und Salatsoße*. Angabe eines Nomogrammes, mit dem aus P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- u. N-Geh. von Mayonnaise u. Salatsoße deren Geh. an Eidotter berechnet werden kann. Der Trockensubstanz-Geh. des verwendeten Eidotters muß bekannt sein. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 595. 15/9. 1943. Wyandotte, Mich., Wyandotte Chem. Corp.) KRUSEN. 7754

**Frank J. Cahn und Albert K. Epstein**, *Majonnaise und der Eidottergehalt in Salatzutaten*. Es werden Gleichungen zur Berechnung des Eigelbgeh. von Nahrungsmitteln auf Grund des analyt. ermittelten P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- u. N-Geh. angegeben. Eine allgemeine Gleichung lautet für Eigelb mit beliebigem Geh. an Trockensubstanz (g): % Eigelb (g) = (2899 P)/(g—12,2) — (69 N)/(g—12,2). P der Formel bedeutet P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ein Lab.-Standard-Eigelb enthält 50,5% Trockensubstanz. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 281—82. 15/4. 1943. Chicago, Ill., Emulsol Corp.) PH. FRESINIUS. 7754

**G. M. Trout, C. R. Megee und C. M. Harrison**, *Wirkung der Weidenfütterung von Alfalfa-Bromegras auf den Milchgeschmack bei dreimaligem Melken täglich*. Während bei zweimaligem Melken bei Weidenfütterung mit Alfalfa-Bromegras keine Geschmacksfehler der Milch festgestellt werden können, tritt bei dreimaligem Melken täglich der Fehler „Sodageschmack“ bzw. „alkalisch“ auf. Bei längerer Fütterung verliert er sich etwas u. geht über in „futterig“. (Michigan State Coll. Agric. appl. Sci., agric. Exp. Stat., quart. Bull. 22. 163—74. Febr. 1940. Sect. of Dairy Husb. and Farm Crops.) HÜCKSTÄDT. 7756

**G. M. Trout und M.V. Scheid**, *Einfluß einiger Homogenisierungsbedingungen auf die Eigenschaften der Milch*. Homogenisieren der Milch bei 4—15° zeigt keine Wrkg., auch nicht bei fünfmaliger Wiederholung. Unmittelbar unterhalb F. vom Milchfett tritt geringe Dispergierung ein, von 37° an aufwärts gute. — Bei der Homogenisierung von Rohmilch ist die Lipasewrkg. (Zunahme der titrierbaren Säure) unterschiedlich. Bei Temp. von ca. 35—55° zeigt sich größte Aktivität, < 16° bis zu 18 Std. keine Nachwrkg., > 55° Inaktivierung. — Die nachträgliche Pasteurisierung von homogenisierter Rohmilch verhütet Ranzigkeit, wenn auch der leichte Anstieg der titrierbaren Säure (durch Lipasewrkg. während Homogenisierung) nicht red. wird. (Michigan State Coll. Agric. appl. Sci., agric. Exp. Stat., quart. Bull. 24. 122—31. Nov. 1941.) HÜCKSTÄDT. 7756

**C. F. Huffman und C. W. Duncan**, *Wirkung des Verfütterns einiger fettlöslicher Farbstoffe an Milchkühe auf die Farbe des Milchfettes*. Beim Verfüttern von 15 g Sudan III u. Sudan IV an Milchkühe wird die Butter rosa, bei Brillantgrün grün, bei Perfect Purple gelb bis grün. Die Farbintensität ist abhängig von dem Zeitpunkt

des Melkens nach der Farbstoffgabe. (Michigan State Coll. Agric. appl. Sci., agric. Exp. Stat., quart. Bull. 24. 54—55. Aug. 1941. Sect. of Dairy Husb. and Chem.)

HÜCKSTÄDT. 7756

A. E. Sandelin, *Über Casein*. (Vgl. C. 1944. I. 1003.) Übersicht über das Casein der Milch, seine Eigg., sein chem. u. kolloidchem. Verh. bes. bei der Labung u. über den Einfl. verschied. Faktoren auf den Labungsvorgang. (Karjantuote 26. 447—51. 22/10. 480—82. 5/11. 495—99. 19/11. 1943.)

BECKMANN. 7756

A. C. Dahlberg, *Die Lagerfähigkeit pasteurisierter Milch*. Qualitäts- u. Lagerfähigkeitsvll. mit August-, Oktober- u. Februarproben von pasteurisierter Milch ergaben keine signifikanten Unterschiede. Im Haushalt sollte pasteurisierte Milch bei Temp. nicht über 50° F aufbewahrt werden. (Cornell Univ. agric. Exp. Stat., Bull. 838. 2—23. Dez. 1946.)

KRUSEN. 7756

G. T. Pyne, *Labhysteresis und der Calciumphosphatgehalt der Milch*. Der Labprozess der Milch erfolgt immer in zwei Stufen: 1.) Enzymat. Bldg. von calciumphosphatreichem Casein, 2.) Koagulation des Paracaseins durch Ca-Ionen (I). Da durch die Erhitzung Ca-Phosphat an den Caseinkomplex adsorbiert wird, verschiebt sich das natürliche Verhältnis zwischen I u. Ca-Caseinphosphat zuungunsten von I u. beeinflusst dadurch die zweite Stufe des Labprozesses. (Biochem. J. 39. 385—90. 1945.)

HOPPE. 7756

N. J. Berridge, J. G. Davis, P. M. Kon, S. K. Kon und F. R. Spratling, *Die Gewinnung von Lab von lebenden Kälbern*. Inhalt entspricht C. 1945. II. 1847. (Biochem. J. 36. Nr. 1/2. III—IV. 1942.)

WOLFGANG ALBRECHT. 7756

J. D. Findlay und J. C. D. White, *Äthylgallat und Ascorbinsäure als Antioxydantien in Trockenvollmilch*. Die Haltbarkeit von Trockenvollmilch konnte durch Zusatz sehr geringer Mengen Äthylgallat (I) u. Ascorbinsäure (II) erheblich gesteigert werden, wobei I sich wirksamer als II zeigte. Während die I-Konz. im Milchpulver im Verlauf der Lagerung unverändert blieb, nahm die II-Konz. ab. (Biochem. J. 39. XXXIV. 1945.)

H. v. PEZOLD. 7756

S. Orla-Jensen, *Über den diätetischen Wert der Sauermilchprodukte*. In gewöhnlicher Dickmilch aus Rohmilch herrscht *Streptococcus lactis* neben einigen anderen Streptokokken vor. Bei vielen Sauermilchprodd. sind aber stäbchenförmige Bakterien charakterist., mitunter mit Hefen vergesellschaftet. Da größere Mengen Süßmilch durch ihre Pufferwrkg. die H-Konz., im Magen herabsetzen können, ist für den Erwachsenen, bes. wenn er zu wenig HCl hat, saure Milch besser bekömmlich als süße. Der Ansicht MECHNIKOFFS, daß die Milchsäurebakterien sich im Darmkanal vermehren, die Verdauungsstörungen hervorruhenden u. die Fäulnisbakterien unterdrücken u. so lebensverlängernd wirken, tritt Vf. entgegen: Die Rk. der Faeces ist schwach alkal. u. bleibt dies auch unter dem Einfl. von Sauermilchprodukten. Setzt man sterilisierten Faecesextrakt zu sterilisierter Milch, so erhält man zunehmende Säureldg. mit den normaler Weise im menschlichen Darm lebenden *Bact. bifidum* u. *Thermobact. intestinale*, aber abnehmende Säureldg. mit den beiden Yoghurtstäbchen, *Thermobact. Bulzacicum* u. *Tb. jogurt*. Mit Hilfe von *Acidophiles-Milch* gelingt es jedoch, die menschliche Darmflora umzustimmen, doch dürfen die Milchsäurebakterien nicht für sich allein (in Form von Tabletten) gegeben werden, sondern als Milchkulturen, die die nötige Menge Milchzucker enthalten. Dazu braucht man täglich mindestens 1 Liter Milch. (Milchwirtsch. Zbl. 73. 34—35. Juli, Aug., Sept. 1944.)

O. BAUER. 7756

M. E. Parker, *Saure Reinigungsmittel in der Lebensmittelhygiene*. Es wird über Verss. an Milchkannen in einer Molkerei berichtet, die den Vorteil von sauren gegenüber alkal. Reinigungsmitteln darlegen sollen. Nach Waschen der Kannen mit ca. 0,15 %ig. (als Na<sub>2</sub>O) alkal. Reinigungsmittel ließen sich nach Spülen mit 100 ml sterilem W. u. 48 Std. Stehen bei Raum-Temp. in dem W. weit mehr Bakterien nachweisen als dies beim Reinigen mit sauren Reinigungsmitteln der Fall war. Es wird Waschen mit Mikro San Acid Cleaner oder alk. Reinigung u. anschließendes Spülen mit mit Gluconsäure beladenem Dampf, so konzentriert, daß 50 ml dest. Spülwasser ein p<sub>H</sub> von 6—6,5 aufweisen, empfohlen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 100—05. Jan. 1943. Chicago, Ill., Beatrice Creamery Co.)

C. GENEST. 7756

Willi Fritz, *Beitrag zur Klärung des physikalischen Bildes der Butter*. Unter der Annahme, daß die Fetttropfchen der Milch von Lecithin (I)-Hüllen umgeben sind, berechnet Vf. anhand eines Beispiels aus den I-Gehh. von Rahm, Plasma, Butter u. Buttermilch den Anteil der bei der Butterung zerstörten Fetttropfchen. Hierbei ergab sich aus einer Anzahl von Vergleichunterss., daß sowohl bei Sauerrahm- als



auch bei FRITZ-Butterherst. etwa  $\frac{2}{3}$  der vorhandenen Fetttröpfchen zerstört sind. (Dtsch. Molkerei- u. Fettwirtsch. 2. 325. 27/10. 1944. Freising-Weihenstephan/Obb., Prüfungsamt für Meßgeräte.) KRUSEN. 7758

**W. L. Davies**, *Qualitätsverminderung der Butter während der Lagerung*. 1. Mitt. *Entwicklung der Fischigkeit*. Fischigkeit (I) der Butter während der Lagerung kann eintreten: 1. durch oxydat. Abbau des Lecithins zu Trimethylamin, wobei Schwermetalle (bes. Cu) u. steigender Säuregeh. stark aktivierend wirken. 2. *Oidium lactis* greift mit seinem fettspaltenden Fermenten überwiegend Ölsäureester an; freie Ölsäure bedingt Ausblg. der I. 3. Bei Fütterung von Zuckerrüben geht viel Betain in den Rahm über, welches leicht zu  $N = (CH_3)_3$  abgebaut wird. — Bewährter Nachweis des Vf. von Schwermetallen in Butter: 3 g Butter werden mit 10 cm<sup>3</sup> schwermetallfreier Magermilch emulgiert unter Zugabe von 1 cm<sup>3</sup> Methylblau-Lsg. (0,25 %ig.) u. 1—2 Tropfen Säurewecker. Aufbewahrung bei 40°, bis Entfärbung eintritt, dann im verschlossenen Glas 15 Sek. kräftig schütteln zur Aufnahme von Luftsauerstoff. Sind Schwermetalle zugegen, die eine katalyt. Oxydation hervorzuführen vermögen, tritt nach ca. 2 Min. wieder auf Färbung ein. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 4. 1—16. 1941. New Delhi, Imp. Dairy Res. Inst.) HÜCKSTÄDT. 7758

**W. L. Davies**, *Qualitätsverminderung der Butter während der Lagerung*. 2. Mitt. *Entwicklung der Talgigkeit*. (1. vgl. vorst. Ref.) Fischige Butter wird nach weiterer Lagerung talgig. Z. B. kann Butter mit 0,2 mg % Cu nach 2—3 Tagen fischig u. nach 3—5 Tagen talgig sein. Nach 6 Tagen ist das Carotin teilweise gebleicht. In reinem Fett könnte die gleiche Menge Cu bei weitem nicht so oxydierend wirken. — Der Nachweis mit Hilfe der Rk. nach KREIS ist nicht so empfindlich wie der Geschmack; Rk. nach SCHIFF ist brauchbar. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 4. 150—63. 1941.) HÜCKSTÄDT. 7758

**W. L. Davies**, *Qualitätsverminderung der Butter während der Lagerung*. 3. Mitt. *Freie Säuren*. (2. vgl. vorst. Ref.) Je höher der Säuregeh. in frischgefertigter Butter, um so schneller tritt Säure-Ranzigkeit (I) ein. Nichtpasteurisierter Rahm gibt leicht bittere u. anfällige Butter. Bei I sind C<sub>16</sub>- u. C<sub>18</sub>-Säuren, überwiegend Ölsäure, in Freiheit. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 4. 175—78. 1941.) HÜCKSTÄDT. 7758

**W. L. Davies**, *Qualitätsverminderung der Butter während der Lagerung*. 4. Mitt. *Schimmeln und Ketonigkeit*. (3. vgl. vorst. Ref.) Wasserdampffl. Fettsäuren sind die Ursache für schimmelbedingte Ketonigkeit, so daß die REICHERT-POLENSKE-Zahlen Wertmesser sind. Im Gegensatz zu *Oidium* u. *Oospora* verursachen *Penicillium*, *Monilia* u. *Cladosporium* Ketonigkeit in weniger als 14 Tagen. *Oidium* setzt die meiste Ölsäure in Freiheit. — Cocosuß-Aroma in steriler Milch wird hervorgerufen durch das thermotabile *B. cladothrix*. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 4. 179—83. 1941.) HÜCKSTÄDT. 7758

**E. Brouwer** und **M. C. E. Jonker-Scheffener**, *Vaccensäure in Butterfett und Schwankungen ihrer Konzentration*. Der nach GROSSFELD bestimmte Vaccensäure (I)-Geh. von Butterfett lag als Mittelwert von 6 Kühen im Sommer bei Weidefütterung bei 3,90 % u. im Winter bei Stallfütterung bei 1,76 %. Die JZ. des Butterfettes lag im Sommer bei 42,7, im Winter bei 36,4, die der festen Fettsäuren waren 9,6 u. 3,9. Somit scheint ein Zusammenhang zwischen I-Geh. u. JZ. zu bestehen. In Sommerbutter wurde eine positive Korrelation zwischen I-Geh. u. JZ. festgestellt, die jedoch im Winter nicht zu beobachten war. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 408 bis 412. Juli/Aug. 1946. Wageningen, Agric. Univ., Labor. of Animal Physiol.) KRUSEN. 7758

**R. C. Townley** und **I. A. Gould**, *Einfluß von Neutralisatoren auf den Quarkgehalt von Butter*. Bericht über Sahneneutralisation mit NaOH, CaO u. MgO. Der Quarkgeh. der erzielten Butter wird kaum beeinflusst, nur bei CaO-Neutralisation bis zu 0,0 % freier Säure steigt der Quarkgeh. bis über 1 %. (Michigan State Coll. Agric. appl. Sci., agric. Exp. Stat., quart. Bull. 22. 245—46. Mai 1940.) GRIMME. 7758

**W. Mohr** und **E. Mack**, *Die Herstellung von Buttermilch bei dem kontinuierlichen Butterungsverfahren nach der Separiermethode (Alfa-Verfahren)*. Aus der bei der Butterherst. nach dem Alfa-Verf. anfallenden Magermilch kann eine geschmacklich einwandfreie Buttermilch hergestellt werden, wenn mit Buttereikultur bei 18° mit nachheriger Kühlung auf 10—12° oder mit Spezialkulturen bei 20—22° oder mit einer von beiden bei 15—16° gesäuert wird. Der Diacetylgeh. entspricht dem

von n. Buttermilch, ebenso die Sämigkeit, Absetzgeschw. u. Kochfestigkeit. (Dtsch. Molkerei- u. Fettwirtsch. 2. 306—07. 29/9. 1944. Kiel, Versuchs- u. Forschungsanst. für Milchwirtschaft, Physikal. Inst.) KRUSEN. 7758

**Hans Dibbern**, *Beitrag zur Festsetzung des Höchstwassergehaltes im Schichtkäse*. Trotz gründlichen Durchmischens der Kesselmilch können sich Schichtkäseproben im Wassergeh. um 2—6 u. im Fett i. T. um 2—4% unterscheiden. Dabei gibt der Zusatz von Vollmilch ein gleichmäßigeres Erzeugnis als der von Rahm zur Kesselmilch. Das auf der Schnittfläche gewünschte speckige Aussehen wird nur durch langsames Gerinnen u. bei 82—83% W. erreicht. Deshalb sollte man nur die Forderung von mindestens 100 g Trockenmasse/500 g lebensmittelrechtlich festlegen. (Dtsch. Molkerei- u. Fettwirtsch. 3. 31—33. 16/2. 1945. Münster i. W., Molkereilehr- u. Untersuchungsanst.) GUDE. 7760

**O. Hofferber und P. Lorenzen**, *Bakterium Proteus als Fäulniserreger in Weichkäse*. Aus überreifen, teils schon in Fäulnis befindlichen Harzkäsen wurde *Bacterium proteus* in Reinkultur isoliert. Bei n. gereiftem Käse wurde auch unter ungünstigen Lagerbedingungen kein *B. proteus* nachgewiesen. Der Fehler muß als durch mangelhafte Hygiene bei der Herst. hervorgerufen betrachtet werden. Die Käse wurden als verdorben im gesetzlichen Sinne bezeichnet. (Z. Fleisch- u. Milchhyg. 54. 231 bis 233. 15/9. 1944.) KRUSEN. 7760

**M. W. Yale**, *Limburger Käse aus pasteurisierter Milch*. Es werden die Faktoren bestimmt, die die Qualität beeinflussen. (New York State agric. Exp. Stat., techn. Bull. 1940. 3—28. Juli. Geneva, N. Y.) LIEBNER. 7760

**Schwarz, Mumm, Rauch, Koehler und Ketterl**, *Über die Eignung einiger Austauschstoffe zum Verpacken von Camembertkäse*. Untersucht wurde die Eignung von 2 Sorten Cellophan, Igelitfolie, Duolit-Mehrschichtfolie, Pergamin, wachsvollkaschierte Mehrschichtfolie im Vgl. zu Al-Folie. Besprechung der verpackungstechn. Figg. u. auftretenden Schwierigkeiten. Der Al-Folie in vielen Beziehungen nahe kommende Stoffe sind Cellophan, hauchdünne Igelitfolie u. Pellit. Angaben über Gewichtsverluste u. Qualität von 14 Tage verpackten Käsen. Tabellen. (Dtsch. Molkerei- u. Fettwirtsch. 2. 357—58. 8/12. 1944.) SCHINDLER. 7760

**J. C. Marquart und Margaret Needham**, *Verlauf der Labkoagulation und der Quarkdichte von Milch mit besonderer Berücksichtigung der Käseherstellung*. Die Vers. zeigten, daß die Labkoagulation u. die Dichte des erhaltenen „Topfens“ vor allem vom Säuregrade u. dem CaO-Geh. der verarbeiteten Milch abhängt. Der Geh. an Milchsäure läßt sich durch Impfung mit Michsäurekulturen günstig beeinflussen, optimaler Milchsäuregeh. 0,16—0,17%. Ein Zusatz von BaCl<sub>2</sub> verringert die Koagulationszeit. Optimaler Geh. 0,01—0,02%. Überschreiten dieser Grenzen führt zwar zur beschleunigten Topfenausfällung, der Gärverlauf wird dadurch jedoch ungünstig beeinflusst. Andererseits vorgeschlagene Zusätze von Pektin u. Zucker hatten bei diesen Vers. nicht die behauptete Wirkung. (New York State agric. Exp. Stat., techn. Bull. 1941. 3—16. März.) GRIMME. 7760

**T. W. Fagan, Edwin Jones, E. E. Williams und R. O. Davies**, *Der Einfluß der Kalkung auf das Weidegras saurer Böden in Merionethshire*. (Vgl. C. 1941. II. 2856.) Auf sauren Böden zeitige die Kalkung eine beträchtliche Erhöhung an Rohprotein, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. K<sub>2</sub>O. Ein Einfl. auf die Zus. der Weideflora war nicht feststellbar. (Welsh J. Agric. 18. 73—74. Juli 1945.) GRIMME. 7782

**J. K. Wilson**, *Die Zerstörung bestimmter Vitamine und Pigmente durch salpetrige Säure*. Nitrathaltiges siliertes Grünfütter kann infolge Oxydation durch intermediär gebildete HNO<sub>2</sub> einen Teil seines Vitamin- u. N-Geh. verlieren, wie von Vf. in Unterss. mit Carotin, Xanthophyll u. Ascorbinsäure nachgewiesen wurde. (Cornell Univ. agric. Exp. Stat., Mem. 1945. Nr. 271. 3—6. März. Ithaca, N. Y.) KRUSEN. 7782

**Ugo Pratolongo**, *Biochemische Untersuchungen über Futtermittel nach Behandlung im Silo*. Vf. bespricht die biochem. Umwandlungen von Futtermitteln im Silo bei Ggw. von erhöhten Mengen Milchsäure, zusammen mit oder ohne Essigsäure u. Buttersäure u. von Katalase, Amylase u. Protease. Es handelt sich entweder um rein autolyt. Rkk. (Essigsäurebildg.) oder um rein bakterielle Rkk. (Zuckerabbau) oder um Mischformen. (Rend. Ist. lombardo Sci. Lettere, Cl. Sci. mat. natur. 77. 493—502. 1943/44. Mailand, Univ., Labor. di Chim. Agrar.)

WELTZIEN. 7782

**L. Decoux, J. Vanderwaeren und M. Simon**, *Einsäuerung der Blätter und Pülpe der Zuckerrübe mit Ameisensäure*. Vff. stellten im Winter 1943/44 in betonierten



Silos u. unter Schutzdecke Verss. zur Konservierung von Zuckerrübenblättern, Köpfen u. Pülpe unter Zugabe von Ameisensäure (I) (Amasil) an. Es ergab sich, daß im Vgl. mit Silierungen, die ohne I vorgenommen worden waren, die Zugabe von I keine Verbesserung der Konservierung bewirkt hatte. (Publ. Inst. belge Améliorat. Betterave 12. 207—16. Mai/Juni 1944. Tirlemont.)

WALCKER. 7782

**N. D. Dijkstra**, *Vergleichende Untersuchungen über die Nährstoffverluste bei der Heugewinnung auf dem Felde und auf Dreifüßen*. Die Unterss. betreffen Heugewinnungs-Verss. in den Jahren 1940 u. 1941 u. die Änderungen der Zus. u. Verdaulichkeit des Wiesenheus, das durch Trocknen in üblicher Weise u. in Schobern gewonnen wurde. Bei der natürlichen Trocknung sind die Änderungen an Rohprotein-Gehh. nicht groß. Der Rohfaser-Geh. hingegen nimmt auffällig zu, womit immer eine Abnahme des wahren Protein-Geh. verbunden ist. Während der Lagerung im Schober bleibt der Rohprotein-Geh. nahezu konstant, die Rohfasermenge nimmt zu. Bezüglich der Verdaulichkeit wurde gefunden: Bei Feldtrocknung sinkt der Verdauungskoeff. der organ. Stoffe von 70,3 des frischen Grases auf 66,6 des Heus vor der Lagerung. Das Rohprotein nimmt von 69,4 auf 62,9 ab, der der N-freien Extraktstoffe von 71,4 auf 66,4. Die Verdaulichkeit der organ. Substanz sinkt auf 5,3 %, die des Rohproteins auf 9,4 % u. der N-freien Extraktstoffe auf 7,0 %. Während der Lagerung des Schoberheus bleibt die Verdaulichkeit der Rohfaser konstant. Die Verdauungskoeffizienten sinken für organ. Substanz von 66,6 auf 63,6, Roprotein von 69,9 auf 58,1 u. N-freie Extraktstoffe von 66,4 auf 62,4; die Verdaulichkeit nahm auf 4,5, 7,6 u. 6,0 % ab. Der Fermentationsgrad hat auf die Verdaulichkeit großen Einfl., hohe Temp. setzt sie herab. Vor Lagerung betrug die Verdaulichkeit des Rohproteins 68,5 %, hellbraunes Heu zeigte eine von 55,8 u. dunkelbraunes eine von nur 9 %. Auch die anderen Bestandteile wiesen erhebliches Absinken der Verdaulichkeit auf. Zusammenfassend wurde hinsichtlich der Totalverluste an verdaubaren Nährstoffen festgestellt, daß die bei günstigen Wetterbedingungen durchgeführten Verss. nur geringe Unterschiede zwischen den Arten der Heugewinnung erkennen lassen. (Veren. Exploitat. Proefzuivelboerderij Hoorn, Versl. 1946. 1—95.)

FREYTAG. 7786

**Nils Olsson und Folke Jarl**, *Fütterungsversuche mit Rübenfutter*. Als „Rübenfutter“ („betfor“) wird ein Prod. bezeichnet, das durch Trocknen der im Preßwasser der Rohzuckerfabrikation enthaltenen Proteinstoffe mit Melasse u. Rübenmasse erhalten ist. Es enthält 92,0 (%) Trockensubstanz, 11,5 Rohprotein, 0,3 Fett (I), 61,5 N-freien Extrakt (II), 10,5 Fasern (III), 8,2 Asche, 6,4 Reinprotein (IV), 0,69 Ca u. 0,063 P. Verss. über die Verdaulichkeit ergeben bei Pferden (Kühen) Verdauung von 79,9 (%) (88,9) organ. Substanz, 71,7 (66,7) Protein, 0 (0) I, 89,5 (92,8) II, 46,6 (92,8) III, 46,1 (37,7) IV. Bei Kühen erfolgt die Verfütterung zusammen mit Magermilch, sie bewirkt Rückgang des Milchfettes, wenn sie Gerste- u. Kleiefutter ersetzt, nicht aber wenn sie statt Rüben angewandt wird. Die Vorteile werden im einzelnen erörtert. (Lantbrukshögskolan, Husdjursförsöksanst., Medd. 1945. Nr. 18. 5—60.)

R. K. MÜLLER. 7786

**Artturi I. Virtanen**, *Die Möglichkeiten der Gewinnung von Hefe in großem Maßstabe unter Verwendung von Sulfitablauge und anderen Holzzuckerlösungen*. Die Herstellung größerer Mengen Futterhefe auf der Basis von Sulfitablauge in Finnland ist wegen kriegsbedingten Mangels an N-Salzen u. Phosphaten u. deren besserer Ausnutzung als Düngemittel nicht möglich. (Suomen Paperi- ja Puutavaraletti [Finn. Paper Timber J.] 25. 287—92. 30/6. 1943.)

BECKMANN. 7786

**Dimitrios A. Soulidis**, *Die Rückstände der Ölgewinnung aus Tabaksamen als Viehfutter*. Die chem. Unters. der Preßkuchen u. mehligem Extraktionsrückstände ergab, daß dieselben völlig nicotinfrei sind, also unbedenklich als Viehfutter verwendet werden können. Zus. der Preßkuchen (des Rückstandmehls) in %: Feuchtigkeit 10,0 (10,0), Amid-N 0,32 (0,61), Rohproteine 30,33 (33,75), Reinproteine 29,92 (29,92), Gesamtasche 10,73 (11,04), reine Asche 5,90 (6,81), Sand 4,83 (4,23), Öl (Ae.-Extrakt) 7,63 (0,53), Rohfaser 21,49 (27,74), N-freier Extrakt 19,82 (16,94), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2,00 (2,28), K<sub>2</sub>O 1,43 (1,70), Na<sub>2</sub>O 0,21 (0,23), CaO 0,38 (0,49), MgO 0,75 (0,88), SO<sub>3</sub> 0,31 (0,36), Cl 0,06 (0,07). (Praktika Akad. Athenon 14. 35—40. 1939. [Orig.: griech.])

VLACHOS. 7786

**Hans Roleff**, *Schwierigkeiten beim Nachweis von künstlichen Farbstoffen*. Beim Nachw. künstlicher Farbstoffe (in Kuchen) arbeitete der Vf. statt mit Weinsäure in citronensäurer Lösung. Er konnte beim Auffärben von Wollfäden feststellen, daß Ammonicitrat (I) den betreffenden Farbstoff (einen sulfurierten Oxazofarbstoff)

in Lsg. hielt. Hiernach scheint es möglich, durch Ausziehen mit I bestimmte Farbstoffe zu entfernen; ähnlich wie mit Ammoniumsulfat größte Teile des Amarantins, etwas Naphtholgelb S u. einiges Tetrazin aus Gemischen ausgezogen wird. Mit einigen Farbstoffen (Eigelbfarbe, Kuchengelb, Na-Alizarinsulfonium, Bromthymolblau, Methylorange, Rosolsäure) wurden entsprechende Verss. angestellt (Tabelle) u. das Verh. von Farbstoff aus Sulfanilsäure u.  $\beta$ -Naphthol geprüft. Es verhält sich Citronensäure genauso wie Weinsäure. Mit I konnten Farbfäden teilweise ausgezogen werden. War jedoch nach der Vorbehandlung  $\text{NH}_3$  verkocht, so wurde fast sämtlicher Farbstoff auf Wolle aufgezogen. Ggw. von  $\text{NH}_4$ -Salzen verhindert also zweite Auffärbung bes. bei Farbstoffen mit Säuregruppen (Sulfonsäuren) u. je nach dem unterschiedlichen Geh. an Sulfogruppen. Saure Farbstoffe mit farbigem Anion, das zumeist durch Einführung von Sulfogruppen erzeugt wird, die auch die Löslichkeit u. damit die färbende Eig. erhöhen, ergeben eine Salzbdg. zwischen freier Farbsäure u. bas. Gruppen der Wolle. Vf. gibt hierfür Ergebnisse mit künstlicher Eigelbfarbe (saurer Sulfofarbstoff) wieder. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 87. 223—27. Jan./März 1944. Trier, Chem. Unters.-Amt der Stadt.)

LIEBNER. 7788

A. N. Prater, C. M. Johnson, M. F. Pool und G. Mackinney, *Bestimmung von Schwefeldioxyd in entwässerten Nahrungsmitteln*. Zur Best. von  $\text{SO}_2$  in Nahrungsmitteln werden zwei 8 g-Proben ( $\pm 10$  mg) des entwässerten, sorgfältig zerkleinerten (!) Nahrungsmittels mit 400 ml W. u. 5 ml 5 n NaOH verrührt (langsamer Rührer) u. nach 20 Min. mit 5 n HCl angesäuert. Für Gemüse sind 7,5 ml, für Obst nur 6 ml erforderlich. Die beiden Proben werden sofort, eine nach Zugabe von 40 ml Aceton, mit 0,05 n  $\text{J}_2$ -Lsg. unter Verwendung von 10 ml 1%ig. Stärkelsg. titriert, bis ein blauer Farbton für einige Sek. sichtbar bleibt. Blindproben sollen in gleicher Weise durchgeführt werden.  $\text{SO}_2$  in p.p.m. = Differenz der beiden  $\text{J}_2$ -Werte  $\cdot 200$ . Stärkehaltige Lebensmittel, wie Kartoffeln, werden bis zu einer tiefblauen Färbung titriert. Die Übereinstimmung der so erhaltenen Werte mit solchen aus der Dest.-Meth. oder polarograph. Best. wird nachgewiesen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 153—57. März 1944. Berkeley, Calif., Univ., Div. of Fruit Prod. u. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.)

PLUSKAL. 7788

Bernard L. Oser, Daniel Melnick und Morton Pader, *Bestimmung von Vitamin A in Lebensmitteln*. (Vgl. C. 1946. I. 2416.) Die photometr. ausgewertete  $\text{SbCl}_3$ -Rk. zur Best. von Vitamin A (I) wird modifiziert, um anwesende Störsubstanzen der Farbbldg., Temp.- u. Reagenzeinfl., auftretende Fremdfärbungen u. Trübungen auszuschalten. Die direkte spektrophotometr. Best. von I ist unzuverlässig, eine modifizierte Meth. ist eine Differenzmethode u. arbeitet mit Zerstörung von I durch Bestrahlung. Die  $\text{SbCl}_3$ -Rk. von  $\beta$ -Carotin (II) ist weit schwächer als mit I u. kann durch eine kleine Korrektur kompensiert werden. II wird am besten unabhängig von I durch chromatograph. Adsorption bestimmt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 724—29. 15/12. 1943. Long Island City, N. Y., Food Res. Lab. Inc.)

PH. FRESINIUS. 7788

Günther Wendland, *Die Bestimmung von Formaldehyd und Hexamethylen-tetramin in Nahrungsmitteln mit Hilfe einer Toluoldestillation*. Beim Vorhandensein einer größeren Menge HCHO, d. h. ca. 10—20 mg in 2 g Unters.-Material, konnte bei Fleisch, Wurst, Marinaden n. Kartoffeln das HCHO-Best.-Verf. nach HICBERGER u. RENTZSCH mit guten Ergebnissen angewandt werden. Für kleine u. große Konz. eignet sich die Toluol-Wasserdest., wie sie in der Nahrungsmittelchem. Praxis zur Wasserbestimmung üblich ist. Für die HCHO-Best. ist die App. DIN/Dvm (Abb.) geeignet; 2 g der zerkleinerten Substanz werden im Schliffrundkolben (Acetylierungskolben) mit 10  $\text{cm}^3$  10%ig. Phosphorsäurelsg. übergossen, Siedesteinchen zugefügt u.  $\frac{1}{2}$  Std. lang vorsichtig so erwärmt, daß keine Fl. übergeht. Dann erst wird dest., bis der Wasserstand im graduierten Röhrchen gleich bleibt. Nach dem Abkühlen wird das Destillat abgelassen; sodann werden 10  $\text{cm}^3$  W. u. ca. 20  $\text{cm}^3$  Toluol in das Dest.-Kölbchen eingefüllt u. es wird erneut destilliert. In den vereinigten Destillaten wird das HCOH bei Mengen bis 100 mg% colorimetr., bei Mengen über 100 mg% jodometr. bestimmt. Die colorimetr. Best. erfolgt am besten mit a.) Fuchsin-schwefeliger Säure oder genauer mit b.) Phenylhydrazin. a.) 1  $\text{cm}^3$  des Destillates oder evtl. entsprechender Verdünnung wird mit 2  $\text{cm}^3$  20%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 3  $\text{cm}^3$  SCHIFFS-Reagens versetzt u. nach 60 Min. mit gleichzeitig hergestellter Vgl.-Lsg. verglichen. Diese Best. ist auch als photometr. Meth. geeignet. b.) 2  $\text{cm}^3$  des Destillates oder entsprechender Verdünnung werden im Reagensglas mit 1  $\text{cm}^3$  frischer 1%ig. Phenylhydrazinhydrochloridlsg. versetzt. Nach 10 Min. wurden 3



Tropfen frischer 10%ig. Ferricyankaliumlg. u. 3 cm<sup>3</sup> HCl (1,19) zugesetzt. Es kann colorimetr. Best. erfolgen oder im PULFRICH-Photometer mit Filter S 53 photometriert werden. Nach diesen Methoden kann auch die Best. von Hexamethylentetramin erfolgen, da dieses quantitativ zersetzt wird. 1 g Hexamethylentetramin entsprechen 1,265 g HCHO; 1 cm<sup>3</sup> n/10 J-Lsg. entspricht 1,167 mg Hexamethylentetramin. (Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 87. 220—23. Jan./März 1944. Hannover, Versuchs- u. Forschungsinst. der Kriegsmarine für Lebensmittelfrischhaltung.)  
LIEBNER. 7790

E. M. James, F. W. Norris, J. G. Organ und F. Wokes, *Nicotinsäure in ungemalzenem und gemalzenem Getreide sowie in anderen Nahrungsmitteln*. Die Bedingungen einer Nicotinsäure-Best. in gemalzenem u. ungemalzenem Getreide u. anderen Nahrungsmitteln wurde untersucht. (Biochem. J. 39. XLVI—XLVII. 1945.)  
SCHÜTTE. 7796

John S. Andrews, Harold M. Boyd und Willis A. Gortner, *Nicotinsäuregehalt von Getreiden und Getreideprodukten. Mikrobiologische Bestimmungsmethode*. Die Ergebnisse der mikrobiol. Best. der Nicotinsäure (I) in Getreiden werden durch die Art der Extraktion beeinflusst. W. u. schwache Säuren ergeben niedrigere Resultate als stärkere Säuren u. Alkalien. Das kann auf der Bldg. wachstumsstimulierende Stoffe durch letztere Lösungs- oder auf der hydrolyt. Freisetzung I-wirksamer Verb. beruhen. Dieses ist wahrscheinlicher. Anders als Weizenkleie u. -endosperm zeigen Weizenkeimlinge bei alk. Hydrolyse keine gesteigerte I-Aktivität. Ebenso verhalten sich Hefe u. tier. Gewebe. Die Verteilung der I-Aktivität in den verschied. Mehlfraktionen der üblichen Mühlenbearbeitung unterscheidet sich von der Verteilung des Thiamins u. Riboflavins. In der Kleie ist die I-Konz. am größten. — 10 Literaturangaben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 663—66. 15/8. 1942. Minneapolis, Minn., General Mills Res. Lab.)  
PH. FRESSENIUS. 7796

B. V. J. Cuvelier, *Untersuchung von Gerste im Mikromaßstab. Auswahl eines spezifischen Kornes*. Für die Analyse der Gerste ist die Best. der Heterogenität der einzelnen Körner von Wichtigkeit. An Hand der Best. des Korngewichtes wird die Möglichkeit bewiesen, die für die Gütebeurteilung der Gerste übliche subjektive Schätzung nach Augenmaß durch ein quantitatives u. objektives Verf. zu ersetzen. Die zur Auswahl eines spezif. Gerstenkornes auszuführende Arbeitsweise wird angegeben. Das spezif. Gerstenkorn dient als Basis für vergleichende Gerstenanalyse im Mikromaßstab. Die verschied. Begriffe werden mit Hilfe von Diagrammen erläutert. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 6. 124—30. Juli 1944. Gent, Rijksuniv., Labor. voor Analyt. Scheikunde.)  
WESLY. 7796

Jean Cuellieron, *Laboratoriumsnotiz über die Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Mehl nach dem Kjeldahlverfahren*. Zur Verminderung der Aufschlußzeit wird folgende Arbeitsweise empfohlen: Man versetzt eine fein gepulverte Mischung von 0,5 g Mehl, 0,4 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 0,08 g CuSO<sub>4</sub> mit 4—5 cm<sup>3</sup> einer frisch bereiteten Mischung von 3,5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (66° Be) u. 5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, kocht die klare, blaue Fl. einige Min., wobei sich die Fl. schwärzt u. schließlich ihr ursprüngliches Aussehen wieder annimmt. Der Aufschluß dauert ca. 45 Minuten. Bei der Neutralisation mit NaOH dient das CuSO<sub>4</sub> als Indicator; die Neutralisation ist beendet, wenn die Farbe von grün-blau in schwarz-braun (Fällung von CuO) umschlägt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 10. 299. Mai/Juni 1943.)  
WESLY. 7798

E. B. Earley, *Bestimmung von Phytin-Phosphor. Stöchiometrische Beziehung von Eisen und Phosphor in Ferriphytat*. Wenn Phytinsäure mit FeCl<sub>3</sub> in ausreichendem Überschuß bei Ggw. von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt wird, so ergibt sich für das Ferriphytat ein atomares Verhältnis 6 P/4 Fe. 1 Mol Phytinsäure addiert also unter geeigneten Bedingungen 4 Mole FeCl<sub>3</sub>. Es wird eine Phytin-P-Best. in Mais beschrieben, bei der Ferriphytat aus einem salzsauren Maisauszug in Ggw. von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit FeCl<sub>3</sub> gefällt u. der Fe-Überschuß nach Red. mit einem WALDEN-Silberreduktor nach Zusatz von NaF mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gegen Na-Diphenylaminsulfonat zurücktitriert wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 389—91. 21/6. 1944. Columbia, Mo., U. S. Dep. of Agric., Bureau of Plant Ind., Soils u. Agric. Eng.)  
PH. FRESSENIUS. 7806

Jean Deshusses, *Bestimmung der ätherischen Öle in den Schalen der Citrone und Orange sowie in handelsüblichen geraspelten Citronenschalen*. Nach dem Verf. von ZÄCH mit abgeänderter App. wurde zur Best. der äther. Öle das Destillat der Schalen mit n/10 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1 ml = 0,34 bis 0,35 mg) oxydiert. Während die Schale von Citronen u. Orangen etwa 1% aufwies, hatten die Citronenschalenraspeln unab-

hängig von der Farbe 0,3 bis 3,6% äther. Öle. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 36. 316—19. 1945. Genf, Labor. cantonal.) GUDE. 7808

**E. Maes**, *Einige Bemerkungen über Zuckerbestimmungen nach dem Meissl-Allihschen Verfahren*. Das Verf. von MEISSL—ALLIHN zur Best. von Zucker wird nachgeprüft. Es ist für laufende Unterss. geeignet, wenn die Arbeitsweise wie folgt abgeändert wird: man versetzt 30 cm<sup>3</sup> einer Lsg. von 70 g CuSO<sub>4</sub> in 1 Liter dest. W. mit 30 cm<sup>3</sup> einer Lsg. von 346 g Seignettesalz u. 100 g NaOH in 1 Liter dest. W., sowie mit 60 cm<sup>3</sup> dest. W., erhitzt zum Sieden, versetzt mit 25 cm<sup>3</sup> Zuckerlsg. (höchstens 90 mg reduzierender Zucker in 10 cm<sup>3</sup> Lsg.), bringt unter starker Erwärmung erneut genau 2 Min. zum Kochen, läßt 1 Min. in kaltem W. abkühlen, filtriert sofort, wäscht mit warmem W., A. u. Ae., trocknet 15 Min. bei 100—105°, läßt abkühlen u. wägt das Cu<sub>2</sub>O. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 6. 109\*—16\*. Sept./Okt. 1944. Minist. van Ravitaillering, Centraal Labor.) WESLY. 7814

**E. Maes**, *Refraktometrische Kontrolle zuckerhaltiger Produkte*. (Vgl. auch vorst. Ref.) Ausgehend von der holländ. Gesetzgebung wird die damit vorgeschriebene Kontrolle zuckerhaltiger Prodd. dargestellt: Die Best. des Saccharose-Geh. nach WINDISCH, der unlösl. Stoffe u. des Gesamtzuckers als Saccharose unter bes. Berücksichtigung der Fabrikation. Das Refraktometer ist zur Best. der Trockensubstanz in Marmelade u. Früchtesirup geeignet. Zuckerreiche (Steinfrucht-) Marmeladen ergeben bei refraktometr. Best. Fehler von ± 0,5%, Sirupe ± 1%. Die Arbeitsschnelligkeit läßt das Refraktometer auch für die Betriebskontrolle empfehlen. Tafeln mit Analyseergebnissen. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 8. 19—25. 1946.) FREYTAG. 7814

**P. B. Müller und Th. von Fellenberg**, *Versuche zum Vergleich der „Hg-Acetat-Methode“ und des „Turmix-Ascorbinsäureoxydase-Verfahrens“ zur Vitamin-C-Bestimmung in frischem Obst und Gemüse und ihren Konserven*. Obige Verf. der Vitamin C-Best. sind von ihren Erfindern auf die gleichen Posten frischer Äpfel, von Weißkohl, gelben Rüben u. mit Vitamin C angereicherten Büchsenkonserven mit dem Ergebnis angewendet worden, daß die Werte für Ascorbinsäure gut u. die für Dehydroascorbinsäure weniger übereinstimmen. Die mögliche Ursache der Abweichungen wurde besprochen. — 4 Tabellen. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 36. 319—24. 1945. Basel, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG.) GUDE. 7810

**P. Balavoine**, *Bestimmung der Verdickungsmittel in Lebensmitteln*. Durch Zentrifugieren der wss. Aufschwemmungen best. Gemische einer Reihe bekannter Verdickungsmittel mit Mehl, Unters. der so erhaltenen Lsgg. auf Pektine nach GRIEBEL u. WEISS, Fälln der Pektine u. Schleimstoffe zusammen mit der 4fachen Menge A. sowie Viscosimetrie der Lsgg. u. Mikroskopie gelangte Vf. zur Best. der Pektin- u. Schleimstoffgehh. verschied. Konfitüren, Krempulver u. Salatsößen. — 15 Literaturhinweise, 6 Tabellen. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 36. 274—81. 1945. Genf.) GUDE. 7814

**H. Hadorn**, *Über die Extrakt- und Wasserbestimmung in Obstsäften und Konzentraten*. Zur Wasserbest. von Obstsaftkonzentraten wurden verschied. Verf. benutzt. Die Dest. mit Toluol oder Perchloräthylen gab schwankende u. viel zu hohe Werte, weil die Zuckerkaramelisierung unter Fruchtsäureeinfluß W. liefert. Nach von FELLEBERG ist der Saft vor dem Trocknen neutralisiert, das durch Zuckerzers. gebildete W. graph. oder rechner. eliminiert u. so ein richtiges Ergebnis erzielt worden. Die indirekte Extraktbest. aus der Dichte der nicht entsäuerten Lsg. führte zu 2—3% zu hohen Werten. Die direkte Extraktbest. nach dem Lebensmittelbuch durch Istd. Trocknen bei 105° ergab zu niedrige Werte. — 7 Tabellen, 2 Diagramme, 6 Literaturhinweise. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 36. 324—34. 1945. Bern, Labor. des Eidg. Gesundheitsamtes.) GUDE. 7818

**R. Opfer-Schaum und M. Piristi**, *Mikrochemische Beiträge zur Untersuchung des Vanillins, des Vanillinzuckers und der Vanille*. Mittels der KOFLERSCHEN Mikromethoden lassen sich kleinste Mengen üblicher organ. u. anorgan. Verfälschungsmittel beim Schmelzbeginn der Mischung nach ihrer Art feststellen. Durch die Best. der Lichtbrechung der Schmelze mittels Glaspulver bekannter Brechungsindizes ist die quantitative Ermittlung der Verfälschung oft möglich. Eine Tabelle, die Sinterungstemp. von Gemischen aufführt, erstreckt sich auf: Acetanilid, Acetylsalicylsäure, Benzoesäure, Cumarin, Guajacolcarbonat, Piperonal (Heliotropin), Salicylsäure u. Terpinhydrat. Durch eine dritte Komponente erfolgt weitere Herabsetzung des F., z. B. bewirkt bei Vanillin + Acetanilid ein Zusatz von Terpinhydrat eine Senkung des Schmelzbeginns von 60° auf 52° u. von Guajacolcarbonat



eine solche von 60° auf 50°. Vanillin-Benzoesäure-Salicylsäure beginnt bei 61°, Vanillin-Acetylsalicylsäure-Salicylsäure bei 62° zu schmelzen. Ungeschmolzene Bestandteile deuten auf Verunreinigungen oder anorgan. Verfälschungen, z. B. MgSO<sub>4</sub>, hin. Sublimierbare u. in PAe. bzw. entwässertem Ae. lösl. Stoffe (wie Acetanilid, Benzoesäure, Cumarin u. Salicylsäure) lassen sich leicht isolieren durch Herauslösen u. gegebenenfalls Sublimation. Zur Charakterisierung der Sublimate kann notfalls noch die Lichtbrechung ihrer Schmelzen herangezogen werden. Die FF., die eutekt. Temp. u. die Werte für die Lichtbrechungsbestimmungen finden sich bei L. KOFLER (C. 1942. II. 2510.) Die Refraktionsbest. zur quantitativen Unters. von Zweistoffgemischen wird durchgeführt durch Versetzen der Substanz auf dem Objektträger mit Stäubchen von Glaspulver von bekannten Brechungsexponenten, Schmelzen u. Vgl. der Lichtbrechung in der Schmelze, wobei bei gleicher Lichtbrechung die Glassplitter unsichtbar werden. Diese Bestimmungen werden in monochromat. Licht eines Spezialfilters vorgenommen. Aus einem empir. Diagramm ist die Geh.-Ermittlung einer unbekannt. Mischung möglich. Zur Feststellung etwaiger Bestäubung von Vanillefrüchten mit Benzoesäure oder Acetanilid wird die Vanille mit 2—3 cm<sup>3</sup> gesätt. NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. verrieben, filtriert u. das Filtrat mit gleicher Menge PAe. vom Kp. 30—50° ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des PAe. u. Sublimieren des Rückstandes erfolgt Identifizierung durch F. u. Misch-Schmelzpunkt. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 87. 65—69. Jan./März 1944. Innsbruck, Univ., Pharmakognost. Inst.)

LIEBNER 7826

**Gustav Mosimann**, *Zur Frage der quantitativen Kakaoschalenbestimmung in Kakaopulver auf der Grundlage verschiedener Pektinwerte*. Aus 0,5 n essigsäuren Kakaoschalenauszügen sind Pektin u. Schleimstoffe frei von Gerbstoff, Citrat u. Oxalat mit A. niedergeschlagen worden. Dann konnte das Pektin durch Titration nach DEUEL u. Ca-Pektatfällung zu 4,2 bis 7,1 % in verschied. Schalensorten in Übereinstimmung mit der Literatur best. werden. Die Pektinwerte der fettfreien Trockensubstanz des Kakaokerns bewegten sich zwischen 2,3 u. 3,6 %. Die Veresterungsgrade von Kern- u. Schalenpektin lagen zwischen 40 u. 50 bzw. 54 u. 71 %. Das Verhältnis Kern- zu Schalenfaser betrug 1 zu 2,7, war also für die Ermittlung von Kakaoschalen im Kakao günstiger. Zur Abschätzung eines Schalenzusatzes zu dextrin- u. fremdstärkefreien Kakaopulvern könnte das Vol. der A.-Fällung dienen. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 36. 284—98. 1945. Bern, AG. Chocolat Tobler.)

GUDE 7832

**C. V. Bowen und W. F. Barthel**, *Eine verbesserte Wasserdampfdestillations-Apparatur*. App. besteht aus einem mit dem Dest.-Gut beschickten Glasrohr mit hochgezogenem Ansatz, das von Dampf durchströmt wird u. in einen H<sub>2</sub>O-Abscheider üblicher Art eingeleitet ist. Kondensation über senkrechtem Kühler. Nur der Dampf, der das Dest.-Gut (dem Paraffin u. Alkali zugemischt ist) durchströmt, wird kondensiert. Verwendung zur Best. von Nicotin (25 mg dest. quantitativ mit 100 ml Destillat), auch in Tabak (2 g in 1/2 Std.). Beleganalysen von Versuchsbestimmungen (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 596. 15/9. 1943.)

PILZ 7836

**P. Choux und R. David**, *Praktisches Verfahren zur Erkennung von giftigen Rosaceensamen in gewissen Nahrungsmitteln*. Die mkr. Unterscheidung der Samen von Mandel, Aprikose, Pfirsich, Pflaume u. Kirsche in Zubereitungen kann auf Grund der verschied. geformten Steinzellen (cellules sclereuses) in den Tegumentresten erfolgen. (Ann. pharm. franç. 3. 149—54. Juli/Dez. 1945. Marseille, Fac. des Sciences, Labor. de Botan.)

v. GIZYCKI 7842

**W. N. Lindsay und Tom Mansfield**, *Bestimmung von Feuchtigkeit in Vollei-Pulver*. Für die Best. des Wassergeh. von Vollei-Trockenpulver u. anderen empfindlichen Prodd. hat sich eine Trocknung im Vakuum bei 5 · 10<sup>-2</sup> Torr u. 100° während 75 Min. u. Differenzwägung als sehr brauchbar erwiesen. Die Proben (ca. 3 g) werden in einem zylindr. Messingbehälter, der mit einem heizbaren Wassermantel umgeben ist, dem Vakuum ausgesetzt. Das Kondensat wird in einem mit Methanol-Trockeneis gekühlten U-Rohr ausgefroren. Die beschriebene App. (Abb.) ist einfach zu erstellen u. liefert reproduzierbare Werte mit einer Genauigkeit von 0,01 % bei Gewichtsverlusten von 1—5 %. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 628—30. 20/10. 1944. San José, Calif., Food Machinery Corp.)

PAVEL 7854

**G. H. Hartman und O. F. Garrett**, *Bestimmung der Konzentration des gelösten Sauerstoffs in Molkereiprodukten*. Beschreibung der Anwendung der Hg-Tropf-elektrode zur O<sub>2</sub>-Best. in Milch. Die Eichung der App. muß gegen Milch mit bekanntem O<sub>2</sub>-Geh. erfolgen. Die Beziehung zwischen O<sub>2</sub>-Konz. u. Galvanometerauschlag ist linear. Die O<sub>2</sub>-Konz. in Milch kann von 0,8—1,2 Volt bestimmt werden.

Normale Schwankungen der Milchtrockenmasse ergeben keine wesentlichen Fehler. — 10 Literaturangaben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 641—44. 15/8. 1942. New Brunswick, N. J., New Jersey Agric. Exp. Station.) PH. FRESENIUS. 7856

**B. V. J. Cuvelier und H. De Myttenaere, Fettbestimmung in Milch nach dem Gerberverfahren.** 1. Mitt. Zweckmäßigkeit und Fehlerquellen. 2. Mitt. Eichbedingungen für Butyrometer. Der theoret. u. der prakt. Wert des GERBER-Verf. werden miteinander verglichen, wobei die Bedingungen, unter denen das Verf. reproduzierbare Werte ergibt, sowie der erreichbare Grad der Genauigkeit erörtert werden. Hierbei spielen die Sorgfalt beim Ablesen, die Temp., die Zeit, die das Fett zum Abkühlen u. Absitzen braucht, sowie die Art der Vorbereitung der zu untersuchenden Probe eine Rolle. Die Unters. von Milchproben nach GERBER u. nach ROSE—GOTTLIEB ergibt übereinstimmende Werte. Die Eichung von Butyrometern wird besprochen. Der von PIEN vorgeschlagene Kontrollfaktor (Lait 22. [1942.] 211.) wird nachgeprüft u. bestätigt. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 6. 111—23. Juli 1944. Gent, Rijksuniv., Labor. voor Analyt. Scheikunde.) WESLY. 7856

**Yadori Moriawaki, Eine neue Mikromethode zur Bestimmung des Milchfetts.** 27. Mitt. über die Mikromethode. Die Meth. ist schnell u. zuverlässig u. mit 1 cm<sup>3</sup> Milch durchführbar. Es wird ein an beiden Seiten offenes Mikrobutyrometer benutzt von etwa 85 mm Länge. 0,1—0,2 cm<sup>3</sup> Hg, 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 cm<sup>3</sup> Milch u. 1 cm<sup>3</sup> Amylalkohol werden eingebracht, nach Verschuß kräftig geschüttelt u. dann für 4—5 Min. in ein Wasserbad von 65° eingetaucht. Danach wird 2—3 Min. zentrifugiert u. nach abermaligem Verweilen im Wasserbad die Fettschicht im gradierten Teil des Butyrometers abgelesen. Die Reinigung des Butyrometers ist sehr einfach, da es zwei Öffnungen hat. (Tohoku J. exp. Med. 47. 28—33. 25/6. 1944. [Orig.: engl.] DUTTENHÖFER. 7856

**Yadori Moriawaki, Eine neue Mikromethode zur Bestimmung der Jodzahl von menschlichem Milchfett.** 28. Mitt. über die Mikromethode. (27. vgl. vorst. Ref.) Aus 1 (cm<sup>3</sup>) Milch wird durch Zufügung von 0,1 NH<sub>3</sub>, 1 absol. A., 10 Ae. u. 10 PAe. durch 1—2 std. Stehenlassen oder mäßiges, 1—2 Min. dauerndes Zentrifugieren das Milchfett extrahiert. Die obere das Fett enthaltende Schicht wird bei 60° in inerte Atmosphäre (CO<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>) zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in 5 PAe. aufgenommen, filtriert, abgedampft u. gewogen, in 3 Chlf. gelöst u. mit 5 Pyridinsulfatdibromid 30 Min. stehengelassen. Nach Zusatz von 1—2 10% KJ wird mit 0,05 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. titriert. Formel für die Berechnung: JZ = (a - b) · d/c · 1,27/2, wobei a = cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beim Leervers., b = cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beim Vers., c = Milchfett in g u. d = Titer der Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung. (Tohoku J. exp. Med. 47. 34—40. 25/6. 1944. [Orig.: engl.] DUTTENHÖFER. 7856

**H. Hostettler, W. Lehmann und Lilly Künzle, Die Fettgehaltsbestimmung in Magermilch, Buttermilch, Sirte (Molke), Zentrifugenmagersirte und Schotte.** Nach Beschreibung der für die gravimetr. Fettbest. nach RÖSE—GOTTLIEB gebräuchlichsten Arbeitsvorschriften werden die nach den verschied. Modifikationen erhaltenen Werte miteinander verglichen. Ebenso werden die nach der azidbutyrometr. Meth. mittels verschied. Butyrometertypen erhaltenen Fettgehh. verglichen. Vff. kommen zu dem Schluß, daß keines der beschriebenen Verff. gestattet, reines Fett ohne Beimengungen zu gewinnen, so daß den verschied. Methoden ermittelten Gehh. nur relative Bedeutung zukommt. Als sicherste Vergleichsgrundlage für die Fettbest. in Magermilch, Buttermilch usw. ist die gravimetr. Meth. nach RÖSE—GOTTLIEB anzusehen. — 28 Literaturhinweise. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern.] 37. 238—57. 1946. Liebefeld, Eidg. milchwirtschaftl. u. bakteriolog. Anst., Chem. Abt.) WINKER. 7856

**Paul D. Boyer, Robert Spitzer, Curtis Jensen und Paul H. Phillips, Bestimmung von Vitamin A und Carotin in Milch. Ein Schnellextraktionsverfahren.** Milch wird nach 3 std. Behandeln mit alkoh. KOH doppelt mit Ae. extrahiert, die Auszüge werden gereinigt u. geklärt u. die Gesamtcarotine photometr. bei 440 m $\mu$  bestimmt. In der gleichen Lsg. wird dann die CARR-PRICE-Rk. zur Best. von Vitamin A mit dem 620-Filter ausgeführt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 101—02. 17/2. 1944. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin, Coll. of Agricult.) PH. FRESENIUS. 7856

**C. O. Hostettler, Die Bestimmung der coliartigen Organismen mit Violet-rot-Agar.** Vergleichende Unters. mit dem für die Best. der Escherichia-Aerobacter-Gruppe in Milch vorgeschlagenen Nährboden (10 g Pepton, 10 g Lactose, 1 g Gallensalze, 5 g Hefeextrakt, 15 g Agar, 0,05 g Neutralrot, 0,004 g Kristallviolett je Liter)



neben der üblichen Lactosebrühe ergaben bei 492 Einzelproben 42,6 bzw. 39,9% Übereinstimmung der in beiden Fällen positiven bzw. negativen Proben neben 67 (13,6%) Agar-positiven, Lactosebrühe-negativen u. 19 (3,9%) Agar-negativen, Lactose-positiven Proben. Die Agarplatten wurden in doppelter Stärke angesetzt, 15 Min. bei 0,1 atü sterilisiert u. 18—20 Std. bei 37° bebrütet, die purpurroten, von einer rötlichen Zone umgebenen Kolonien von 1—2 mm Durchmesser unter der Oberfläche ausgezählt. Kleine rote Kolonien unter 0,5 mm Durchmesser ohne Galle-Umhüllung sind keine Coli-Keime. Der Nährboden liefert ohne Berechnung zählbare Kolonien in 24 Std. (Annu. Rep. Ohio Conf. Water Purificat. 20. 56—58. 1940. Kent, O., Akron Water Works.)

MANZ. 7856

**F. P. Zscheile, H. A. Nash, R. L. Henry und L. F. Green,** *Bestimmung von Vitamin A und Carotinoiden in Butterfett. Vergleiche der direkten Spektrophotometrie mit der Filterphotometrie und Anwendung der Antimontrichlorid-Reaktion.* (Vgl. C. 1946. II. 1931.) Nach Verseifung des Butterfetts wird das Unverseifbare mit Ae. extrahiert. Der gereinigte u. getrocknete, etwas eingeeignete Ae.-Extrakt wird spektrophotometriert. Vitamin A (I) wird bei 3240 Å u. die Gesamtcarotinoide (II) bei 4370 Å bestimmt. Es ist wichtig, für die Lösungsmittelküvette den gleichen Ae. zu nehmen wie für die Extraktion. Der auf gleiche Weise bereitete Ae.-Extrakt dient auch zur direkten photometr. II-Best. bei 440 m $\mu$  nach Überführung in Skellysolve B u. Extraktion mit wss. Methanol oder Diacetonalkohol. Ein anderer Teil des Ae.-Extraktes wird in Chlf. übergeführt u. I mit der SbCl<sub>3</sub>-Rk. bei 620 m $\mu$  photometr. bestimmt. Beide Verf. ergeben gute Übereinstimmung. Bei Ggw. von Azofarbstoffen (III) kann I nur mit der SbCl<sub>3</sub>-Rk. bestimmt werden. III lassen sich von II beim Ausschütteln mit wss. Methanol trennen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 83—85. 17/2. 1944. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Agricult. Exp. Stat.)

PH. PRESENIUS. 7858

**K. Schneider,** *Untersuchung der Käse auf Fettgehalt im Käsebetrieb.* Es werden die Käsefettbest. nach VAN GULIK sowie die Wasserbest. nach der Paraffinmeth. u. nach der Sand-Meth. nach TEICHERT beschrieben u. als für den Käsebetrieb unter Angabe der erforderlichen App. geeignet empfohlen. (Schweiz. Milchztg. 71. 22. 19/1. 1945.)

O. BAUER. 7860

**Joel Axelsson,** *Bestimmung des Nährwertes des Grünlandfutters.* Die Best. des Nährwertes des Grünlandfutters auf Grund der chem. Analysen ist schwierig, da sich diese mit dem Entwicklungsstadium des grünen Futters bei der Ernte ändert. An einem Material von 877 Verdaulichkeitsverss. an Wiederkäuern, die zumeist in Nordwesteuropa, einige auch in USA. mit Luzerne, Klee gras u. Gras als Grünfütter, Silage u. Heu durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, daß die Verdaulichkeit umgekehrt proportional dem Rohfasergeh. des Futters ist. Der Regressionskoeffizient ist für Protein am höchsten, für Rohfett am niedrigsten; der Mittelwert für die gesamte organ. Substanz beträgt 0,88, d. h. je Prozenteinheit steigende Rohfasergeh. nimmt der Verdaulichkeitskoeffizient um 0,88 Einheiten ab. — An Stelle des Entwicklungsstadiums kann also der Rohfasergeh. zur Bewertung herangezogen werden, was insofern einen großen Fortschritt bedeutet, als das Entwicklungsstadium ein ganz subjektiver Begriff ist. (Kungl. Lantbruksakad. Tidskr. 83. 81—97. 1944.)

RIEHM. 7866

**Ira J. Duncan,** *Bestimmung von Furfurol.* Die Bldg. von Furfurol (I) aus Pentosen usw. durch Dest. mit 18,5%ig. HCl ergab höhere Ausbeuten als mit H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> u. verlief schneller (2—2,5 Std. bei Nachfüllen von Säure) als mit schwächerer HCl. Die Best. von I im Destillat durch Titrieren mit Br lieferte stets, bes. in Ggw. reduzierender Nebenbestandteile (z. B. in Destillaten von Luzerne oder Süßklee), zu hohe Werte gegenüber der colorim. Meth. nach STILLINGS u. BROWNING mit Anilin in Eisessig als Reagens (Farbentw. beschleunigt u. Farbe stabiler durch Zusatz von wenig Oxalsäure u. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; Methylfurfurol u. Oxymethylfurfurol werden nicht miterfaßt). Diese Meth. wurde gesichert durch die Übereinstimmung mit der titrimetr. Best. bei reinem I u. die Ähnlichkeit aufgenommenen spektrophotometr. Kurven der Färbung bei verschied. Ausgangsstoffen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 162—64. 15/3. 1943. Morgantown, W. Va., West Virginia Agric. Exp. Stat.)

BLUMRICH. 7866

**Vanderveer Voorhees,** *Furfurol.* Zur Arbeit von DUNCAN (vgl. vorst. Ref.) wird mitgeteilt, daß sich durch Zusatz von viel NaCl zur HCl-sauren Lsg. die Ausbeute an abdest. Furfurol (aus gemahlener Maiskolben) von 10 auf 15% steigern ließ. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 378. 15/6. 1943. Chicago, Ill., Standard Oil Co. [Indiana].)

BLUMRICH. 7866

H. Edin, G. Kihlén und Sam. Nordfeldt, *Summarische Beschreibung der „Indicatormethode“ nach Edin zur Bestimmung der Verdaulichkeit von Futtermitteln und Mischfuttern*. Zusammenfassende Besprechung der EDINSCHEN Indicatormeth. mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Indicator. Einzelheiten im Original. (Lantbrukshögskolans Ann. 12. 166—71. 1944/45.) GRIMME. 7868

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

### Bohnermassen usw.

Ernst Iselin, *Das Verderben der Fette und Öle*. 1. Mitt. Die Anwesenheit von Epihydrinaldehyd (Kreis-Test) ist nur eines von mehreren Anzeichen für Autoxydation bei Fetten. Aus seiner Abwesenheit kann deshalb noch nicht geschlossen werden, daß ein Fett einwandfrei ist. Ebenso wenig ist eine hohe SZ. allein ein Beweis für ranziges oder verdorbenes Fett. Das beste Maß ist die Peroxydzahl (I). Bei einer I von 5 ab ist das Fett als ranzig zu betrachten. Diskussion von Methoden zur Best. der I sowie gemeinsame Auswertung von Kreistest, SZ. u. I bei einigen Fetten. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. 35. 113—48. 1944. Basel, Kant. Labor.) MEINHARDT. 7878

H. Jaspersen, R. Jones und J. W. Lord, *Beobachtungen der Tests für die vermuteten Dicarboxylverbindungen in autoxydierten Fettsystemen*. Die Veränderungen an Erdnußöl u. Methyllinoleat während der Lagerung in flachen Gefäßen wurden mit den Testen von O'DANNIEL u. PARSONS (Oil and Soap 20. [1943.] 72.) u. PRILL (Oil and Soap 19. [1942.] 107.) festgestellt. Während des größten Teiles der Oxydation zeigte der erste Verseifungstest eine bessere Übereinstimmung zwischen Farbveränderung u. Verminderung des ungesätt. Charakters als das zweite auf Oxybildg. beruhende Prüfverfahren. Der PRILL-Test gibt Verfärbungen bei Dicarboxyl-Verbb. u. mit autoxydierten Fetten, die tintometr. ähnlich sind, dagegen zeigt die spektrometr. Unters., daß der mit autoxydierten Fetten gebildete Fe-Komplex wahrscheinlich sehr verschied. von der Dicarboxyl-Rk. ist. Der O'DANNIEL-PARSONS-Test zeigt einen Unterschied im Verh. zwischen Diacetyl (II) u. Diketostearinsäure (I). I gibt keine Farbbildung. Autoxydiertes Erdnußöl enthält vielleicht Substanzen, die nach der Art von II cyclisiert werden, während autoxydiertes Methyllinoleat, wie die Adsorptionsspektren zeigen, solche Substanzen nicht enthält. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 143—45. Mai 1945. Liverpool, Res. Lab. J. Bibby & Sons Ltd.) KUNZMANN. 7878

A. E. Sandelin, *Die Adsorption in Fettemulsionen*. Um Einblick in das Verh. von Schutzschichten bei Fettemulsionen zu erhalten, wurden je 4% geschmolzenes Milchlammfett in Lsgg. von Na-Oleat, K-Stearat, harzsaurem Na, Gummi arabicum, Na-Caseinat, Eialbumin u. Saponin mit Hilfe eines Handhomogenisators emulgiert. Die Emulsionen wurden mit einem gewöhnlichen Separator bei 45° zentrifugiert u. die angereicherten, rahmartigen Emulsionen durch Schütteln in Glasflaschen bei 10—15° „gebuttert“. Durch Titration mit NaOH u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde die Anreicherung u. Infreiheitssetzung der adsorbierten Stoffe verfolgt. Die Verss. ergaben, daß aus Na-Oleat-, K-Stearat-, harzsauren Na-, Gummi arabicum- u. Saponin-Lsgg. die sauren Bestandteile um die Fettkügelchen angereichert werden. Beim Buttern werden die adsorbierten Stoffe frei gemacht, aber z. T. im Fett gelöst. Es werden die Anionen u. nicht die freien Säuren angereichert, wodurch die Fettkügelchen negativ aufgeladen werden. Casein u. Eialbumin geben Emulsionen, bei denen die Kationen die Adsorptionsschicht bilden. — Durch Auszählen der Fettkügelchen u. Ausmessen von deren Durchmesser wird deren totale Oberfläche berechnet, die Menge der adsorbierten Fettsäureanionen wird titrimetr. bestimmt u. die Dicke der Schutzschicht ausgerechnet. Sie beträgt 4,0 bis 5,0 m $\mu$  bei Emulsionen mit 0,05 bis 0,1% Na-Oleat u. 3,7 bis 28,7% Fett. Die Entmischung der Fettemulsionen beim Schütteln u. Rühren ist z. T. auf die Anreicherung der Schutzkolloide im Schaum zurückzuführen, wodurch die freien Fettkügelchen zusammenbacken, z. T. auf die Bldg. elektr. Potentiale, die die Ionen in ungeladene Substanzen überführen, die fettlöslich sind oder ausflocken. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 54. 53—67. 1945.) BECKMANN. 7886

A. Schär, *Leinöl für die Ernährung*. Bericht über die während des letzten Krieges in der Schweiz ausgeführten eingehenden Verss. über die Verwendung von Leinöl (I) für die Ernährung. Der Verwendung von I für Ernährungszwecke stehen weder ernährungsphysiol. noch techn. Hindernisse im Weg. Resorption u. Verträglich-



keit des Leinöls sind gut; doch eignet sich *reines I* aus Gründen des Geruches u. ungenügender Lagereigg. nicht für die Ernährung. *I* als 20%ig. Mischungskomponente ergibt ein für die Ernährung verwendbares Prod. von genügender Haltbarkeit u. nicht zu beanstandendem Geruch, das in seinen biol. Wert nicht hinter anderen Speiseölen zurücksteht. Hydriertes *I* (*Leimfett*) wird ebenfalls am besten in 20%ig. Mischung mit anderen Speisefetten verwendet. In der Schweiz wurden 1944/55 über 6000 to importierte Leinsamen für Ernährungszwecke verarbeitet. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 37. 363—78. 1946. Eidg. Kriegsernährungsamt, Sekt. f. Speisefette u. Speiseöle.) SPOHN. 7894

**Edgar Page Painter und L. L. Nesbitt, Rhodanabsorption von Leinölen. Rhodanabsorption von Linol- und Linolensäure und Zusammensetzung von Leinölen.** Die Rhodanabsorption von Leinöl wurde untersucht. Reproduzierbare Resultate können nur erhalten werden, wenn die Reagenskonz., die Absorptionszeit u. der Reagensüberschuß unter vergleichbaren Verhältnissen vergleichbar bzw. auch konstant gehalten werden. Proben reiner Linolsäure, Methyllinoleat, Linolensäure u. Methylinolenat wurden hergestellt, um die empir. Rhodanabsorptionszahlen zu bestimmen (ähnlich für die Ester). Die mittlere Absorptionszahlen für Linolsäure, 98,1, u. Linolensäure, 168,0, wurden zusammen mit den Jodzahlen u. dem Geh. an gesätt. Säuren in empir. Gleichungen eingesetzt, mit deren Hilfe die Zus. von Leinölen (JZ. zwischen 127,8 bis 202,8) errechnet werden konnte. Analysen von durch Verseifung erhaltenen freien Säuren mit denjenigen von Ursprungsölen zeigten gute Übereinstimmung. Der Prozentgeh. lag: gesätt. Glyceride von 7,3 bis 6,3, Ölsäureglyceride von 11,9 bis 42,5, Linolsäureglyceride von 11,7 bis 24,5, Linolensäureglyceride von 20,5 bis 61,8%. Leinöl enthält demnach mehr Linolensäure, mehr Ölsäure u. weniger Linolsäure, als früher angenommen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 123—28. 15/2. 1943.) TIEDEMANN. 7894

**J. R. Clopton und H. O. Triebold, Öl aus Samen von *Thlaspi arvense*. Eine Ersatzmöglichkeit für Rapsöl. *Thlaspi arvense* (Pfennigkraut; I), ein Kreuzblütler wie Raps u. Senf, enthält wie diese in seinen Samen ein techn. interessantes Öl in einer Menge, wie sie auch für andere Ölpflanzen üblich ist (33—35% Öl im Samen, Ertrag: ca. 1500 pounds/acre Saatgut bei feldmäßigem Anbau, entsprechend 500 bis 1000 pounds/acre an Öl). *I* ist hart u. relativ anspruchslos, braucht jedoch Feuchte, kommt wild in weiten Teilen der nördlichen USA u. in Südwestkanada vor. Mit PAe. läßt sich aus den Samen das zunächst hellgrüne, später goldgelbe Öl leicht extrahieren, dessen Kennzahlen größte Ähnlichkeit mit denen des Rapsöles (II) besitzen. Kennzeichnend ist eine stärkere Ungesättigtheit, die sich durch genaue Analyse auf einen höheren Geh. an Linolsäure bei fast gleichem Geh. an Erucasäure zurückführen läßt. Die Viscosität des I-Öles ist die gleiche, bei gesteigerter Temp. eine etwas höhere als die des II. Es kann wie dieses in Schmieröl-Kompositionen, in der Gummi- u. Lackindustrie sowie zu Speisезwecken verwendet werden. Die Bedeutung dieser Unters. geht daraus hervor, daß die USA vor dem Eintritt in den 2. Weltkrieg jährlich (1940) ca. 6000 to II importierten, davon 90% aus japan. Einfl.-Gebiet, 10% aus Argentinien. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 218—19. März 1944. Pennsylvania State Coll.) DANNENBAUM. 7894**

**Allan Dahlén, Über das Lindenöl, Aus dem feinzerteilten Holz schwed. Linden (*Tilia cordata* Mill.) wurden durch Extraktion mit Ae. (oder Aceton, Bzl., Bzn. Cl-KWstoffen) durchschnittlich 7—8% der Trockensubstanz an Ölgewonnen. Der Ölgeh. einzelner Bäume u. verschied. Teile desselben Baumes weist beträchtliche Schwankungen auf (6,5 bis 12,2%). Es konnte jedoch keinerlei Beziehung zwischen dem Ölgeh. u. der Jahreszeit, dem Alter, der Wachstumsgeschwindigkeit u. dem Teil des Baumes, dem die Probe entnommen war, festgestellt werden. Ebensovienig wurde ein Zusammenhang gefunden zwischen dem Ölgeh. u. dem Geh. des Holzes an Lignin, Hexosanen, Pentosanen, Acetylgruppen u. Protein. — Die Eigg., Konstanten u. Kennzahlen der aus verschied. Bäumen u. Baumteilen gewonnenen Öle schwanken außerordentlich stark. Brauchbare Durchschnittszahlen lassen sich daher nicht angeben. Als allgemeinste Werte werden angeführt: VZ. 180—185, JZ. 100—110, Unverseifbares 4%. Phytosterine wurden nachgewiesen. Das Öl enthält hauptsächlich einfach u. doppelt ungesätt. Säuren. Es trocknet langsamer als Leinöl, kann aber schon im natürlichen Zustand erheblich oxydiert sein. Die Öle mit hoher VZ. u. hohem Säuregeh. haben stets eine niedrigere JZ. u. umgekehrt. Der Geh. an niederen wasserlös. Säuren ist recht hoch. — Das Lindenöl hat einen unangenehmen Geschmack, hat sich aber im Tiervers. an Kaninchen als nicht tox. erwiesen. Es dürfte für die Seifenherst. geeignet sein. — In dem mit Ae. extrahierten Lindenholz-**

mehl wurden gefunden: Lignin 18,0—20,8 (%), Pentosane 20,8—22,8, Hexosane 44,1—50,8, Acetyl 6,5—7,6, Protein 0,75—3,0, Asche 0,3—1,0. — Im Orig. zahlreiche Tabellen mit Kennzahlen, Eig. usw. einer großen Anzahl von Lindenölproben. (Ing. Vetensk. Akad., Handl. 1943. Nr. 173. 1—119.)

BECKMANN. 7894

**Helmut Wakeham und Frank C. Magne**, *Viscositäten und Dichten von hydrierten Baumwollsaatölen*. Dichten u. Viscositäten von hydrierten Baumwollsaatölen werden tabellar. aufgeführt u. die Beziehungen zwischen D., Viscosität, Temp. u. JZ. nach WIJS graph. dargestellt. An Hand der Fig. 2 können bei Kenntnis der JZ. die Viscositäten bei verschied. Temp. abgelesen werden. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 568—70. Juni 1944.)

MEINE. 7894

**R. S. McKinney, W. Gordon Rose und Angus B. Kennedy**, *Kontinuierliches Verfahren für die Extraktion von Holzöl (Tungöl) mit Hilfe von Lösungsmitteln*. Eine Arbeitsgruppe entwickelte eine Vers.-Anlage zur kontinuierlichen Extraktion von Holzöl, in der sich Mahlgut u. Lösungsm. unter Zuhilfenahme einfacher mechan. Mittel u. der Schwerkraft auf einer schwach geneigten Ebene im Gegenstrom gegeneinander bewegten. Das Lösungsm. (n-Hexan) wird aus üblichen techn. Verdampfern u. Vakuumkolonnen wiedergewonnen. Möglichst quantitative Ausbeute u. gute Qualität des Rückstandes hängen weitgehend von der Art der Mahlung u. der Zusammensetzung verschied. Mahlfineiten, Pressungen u. gemahlener Schalen ab, außerdem noch sek. von der Fähigkeit des extrahierten Rückstandes, die Öls. möglichst quantitativ wieder abzugeben. Bei 2 Durchgängen konnten bis zu 99,7% Wirksamkeit erzielt werden. Von Einfl. auf die Ölqualität ( $\alpha$ -Eläostearinsäureglycerid  $\rightarrow$   $\beta$ -E. durch Säurebildg. bei Anwesenheit von Feuchtigkeit u. Enzymen) ist schnelle Verarbeitung des Mahlgutes u. Filtration des Extraktes vor der Destillation. Übrigens kann die feste Form ( $\beta$ -E.) durch Dauerwärmebehandlung verflüssigt werden. — Das gewonnene Öl eignet sich gemäß Standardprüfung für lactechn. Zwecke. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 138—44. Febr. 1944.)

TIEDEMANN. 7894

**Conrado F. Asenjo und José A. Goyco**, *Puertoricanische Fettöle*. 4. Mitt. *Ausgepresstes Öl der tropischen Mandel (Talisay-Öl)*. (2. vgl. C. 1946. II. 1305.) Die Kerne der Früchte des trop. Mandelbaumes (*Terminalia Catappa*) bestehen aus 27,37% Protein, 54,6% mit Ae. extrahierbarem Fett, 9,06% N-freien Extraktstoffen, 1,06% Asche u. 2,49% Faser. Durch Auspressen gewinnt man in 35%ig. Ausbeute ein *Mandelöl* mit folgenden physikal. Daten:  $D_{20}^{25}$  0,9024,  $n_D^{20}$  1,4639, VZ. 187,6, JZ. 71,32, SZ. 7,39, Unverseifbares 0,65%, ungesätt. Säuren 52,92% mit der JZ. 120,7, gesätt. Säuren 40,96% u. Acetylwert 4,67. Die Best. der Fettsäuren im Öl nach den üblichen Methoden ergab folgende Zus.: 17,87 (%) *Linolensäure*, 35,05 *Ölsäure*, 0,65 *Myristinsäure* (*Anilid*, F. 83,4°), 36,52 *Palmitinsäure* (*Anilid*, F. 89,5°) u. 3,79 *Stearinsäure* (*Anilid*, F. 93°) (in % Öl ausgedrückt.) (J. Amer. chem. Soc. 65. 1417—18. Juli 1943. San Juan, Puerto Rico, Univ., School of Trop. Med., Dep. of Chem.)

LEHWALD. 7894

**Conrado F. Asenjo, José A. Goyco und Zaida Martinez-Pico**, *Puertoricanische Fettöle*. 6. Mitt. *Charakteristiken und Zusammensetzung des „Molinillo“-Saatöls*. (4. vgl. vorst. Ref.) Der Samen der der Familie der afrikan. Minzen angehörenden „Molinillo“-Pflanze (*Leonotis nepetaefolia* L.) enthält neben 8,28% W. 28% durch PAe. extrahierbare Bestandteile, 23,62% Protein, 14,31% Fasern, 5,92% Asche u. 19,33% N-freies Material. Das grüne, bei  $-5^\circ$  erstarrende durch Abdampfen des PAe.-Extraktes erhaltene Öl hat folgende Charakteristiken:  $D_{20}^{25}$  0,8984;  $n_D^{20}$  1,4673; JZ. 82,53; VZ. 191,2; SZ. 11,20; Acetylzahl 4,87. Es enthält 14,48% gesätt. Säuren, 76,55% ungesätt. Säuren mit der JZ. 105 u. VZ. 203,4, ferner 3,09% Unverseifbares. Die Fraktion der ungesätt. Säuren besteht aus 15,56% *Linolensäure* (*Tetrabromid*, F. 114°) u. 84,44% *Ölsäure*; die Fraktion der gesätt. Säuren aus 8,9% *Myristinsäure* (F. 53,8°), *Anilid*, F. 84,5°, 82,75% *Palmitinsäure* (F. 62°), *Anilid*, F. 88,5°) u. 8,35% *Stearinsäure* (F. 69,2°), *Anilid*, F. 93°). (J. Amer. chem. Soc. 67. 1936—37. 15/11. 1945.)

LEHWALD. 7894

**N. Ivanoff**, *Das Neou-Öl*. Neou-Öl (*Parinarium macrophilum*) enthält viel Glyceride u. Eläostearinsäure. Die in dem Öl enthaltenen Fettsäuren sind 34,5 (%) *Linolen-*, 20,1 *Öl-*, 28,2 *Eläostearin-* u. 11,4 gesätt. Säure. Das analyt. Verf. von KAUFMANN u. BALTES (C. 1937. I. 1318.) liefert, auf das Öl angewandt, nur Annäherungswerte. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 404—06. Sept./Okt. 1944. Marseille, Fac. des Sciences, Lab. National de Matières grasses.)

WESLY. 7894



**D. N. Grindley**, *Untersuchung der Samenöle von einigen Sudan-Mimosaceen.* (Vgl. C. 1949. I. 548.) Untersucht wurden die Öle von *Acacia albidia*, *A. sieberiana*, *A. vereck*, *A. mellifera*, *A. seyal*, *A. arabica* u. *Albizzia lebbek* (wichtigste Kennzahlen u. ungefähre Zus. der Fettsäuren s. Orig.). Die Öle waren von dunkelgelber Farbe, enthielten einen hohen Prozentsatz an Unverseifbarem von gelber Farbe u. starkem Geruch sowie eine geringe Menge höherer gesättigter C<sub>20</sub> u. C<sub>24</sub>-Säuren. In dieser Hinsicht dürften die Leguminosen-Öle den ebenfalls zu den Mimosoiden zählenden Papilionaten-Ölen ähneln. In dem ziemlich konstanten Anteil an gesättigten Säuren wiegt Palmitinsäure vor, die ungesättigten Öl- u. Linolsäuren variieren in Menge je nach Art. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 152. Mai 1945. Khartoum, Sudan, Wellcome Chem. Labors., Medical Service.)

SCHEIFELE. 7894

**A. J. Henry und D. N. Grindley**, *Die Öle der Samen von Ocimum Kilimandscharicum, euphorbiacalycina, E. erythraea, sterculia tomentosa und trichilia emetica.* Öl enthaltende Saaten des Sudans von beträchtlicher ökonom. Bedeutung wie *Ocimum kilimandscharicum* (I), *Euphorbia calycina* (II), *Euphorbia erythraea* (III), *Sterculia tomentosa* (IV) u. *Trichilia emetica* (V) wurden untersucht u. mit Leinsaat (VI) verglichen. Ölgeh. in %: I 16,2, II 20,8, III 33,0, IV Gesamtsamen 33,0, Kern 43,3, Hülle 21,7, V 59,5, 61,8 u. 53,5. Farbe der Öle: I blaßgelb, II u. III goldgelb, IV braun, blaßgelb, dunkelbraun, V braun, blaßgelb, braun. VZ.: I 193, II 189, III 190, IV 193, 193, 200, V 199, 198, 199, VI 193. JZ.: I 195,6, II 192,3, III 179,2, IV 84,8, 94,7, 63,1, V 49,2, 42,1, 71,8, VI 186,4. RhZ. I 122,5, II 121,0, III 105,7, IV 66,3, 69,1, 59,0, V 42,1, 39,9, 49,8, VI 116,9. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: I 1,4767, II 1,4759, III 1,4735, IV 1,4637, 1,4659, 1,4612, V 1,4599, 1,4592, 1,4622, VI 1,4739. Hexabromide %: I 54,0, II 50,3, III 35,7, VI 47,3. F. der Hexabromide: I 179°, II 180°, III 180°, VI 179°. F. der Öle °C: V 30, 32, 12. Titer V 50°, 52°, 47°. Unverseifbares %: V 1,23, 1,39, 0,83. Zus. der Fettsäuren % Linolensäure: I 61, II 60, III 41, VI 55; Linolsäure I 14, II 12, III 39, IV 23, 32, 5, V 9, 3, 27, VI 16. Ölsäure I 17, II 19, III 7, IV 53, 46, 63, V 39, 43, 29, VI 18. Gesätt. Fettsäuren I 8, II 9, III 13, IV 24, 22, 32, V 52, 54, 44, VI 10. Die Öle I bis III haben stark trocknende Eigg. u. können als Ersatz für Leinöl verwendet werden. Die Öle von V sind bes. für die Seifenindustrie geeignet, ein darin enthaltener Bitterstoff läßt sich leicht durch Behandlung mit NaOH entfernen. Die Öle von IV entsprechen weitgehend denen von *S. foedita* aus Ostindien. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 188—90. Juni 1944. Khartoum, Sudan, Wellcome Chem. Lab., Med. Serv.)

Böss. 7894

—, *Isanoöl.* Zusammenfassung verschied. Unters.-Ergebnisse über das unter den Bezeichnungen *Isano*, *n'gore* u. *ongueko* in franz. u. belg. Kongo, Nigeria u. der Goldküste vorkommende Öl von *Ongokea klaineana* Pierre, einer Olacaceae-Art, die mit 8—9 m Stammhöhe kleine gelbe Früchte von ca. 3 cm Durchmesser trägt. 19 Literaturzitate. (Bull. Imp. Inst. 42. 250—53. Okt./Dez. 1944.)

SCHEIFELE. 7894

**Reginald Child und Wilfred R. N. Nathanael**, *Über die Fettsäuren von Margosa (Neem)-öl.* Die von QUDRAT-I-KHUDA u. Mitarbeiter (C. 1940. II. 3420) beschriebenen „neuen Säuren“ im Margosaöl stellen Gemische bekannter Säuren dar. Die „neuen Säuren“ waren C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> u. C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>. Diese Feststellung steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von DASARAO u. SESHADRI. (Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 15A [1942.] 161.) (J. Indian chem. Soc. 21. 35—37. Januar 1944. Lunuwila, Ceylon, Coconut Res. Scheme.)

KUNZMANN. 7894

**W. S. Rapson, H. M. Schwartz und N. J. van Rensburg**, *Südafrikanische Fischprodukte. 2. Mitt. Die quantitative Extraktion von Laboratoriumsölproben aus Fischgewebe.* (1. vgl. C. 1940. I. 1927.) Mit der Zielsetzung, zuverlässige Angaben über den Geh. von Fischinnereien sowie Fischköpfen u. -fleisch an Öl, Vitamin A u. Vitamin D unter Berücksichtigung der in der Technik üblichen Arbeitsverff. machen zu können, werden analyt.-quantitativ miteinander verglichen die drei Methoden der vorherigen Trocknung (I), der Pepsin-Salzsäure-Verdauung (II) u. des Alkaliaufschlusses (III) des zerkleinerten Unters.-Materials (Leber, Eingeweide, Köpfe, Fleisch); die Lipide werden anschließend durch Extraktion mit peroxyl-freiem Ae. abgetrennt u. bestimmt (Einzelheiten s. Orig.). Es zeigt sich, daß II u. III hinsichtlich der Erfassung von Vitamin A u. D (Unverseifbares) gute Werte liefern u. der Meth. I überlegen sind; letztere gibt aber hinsichtlich des Geh. an Öl bessere Ergebnisse als II u. III, da keine Verluste an freien Fettsäuren (entstanden durch Fettspaltung bei älterem Material) auftreten. Wegen der raschen

Durchführbarkeit wird Meth. III bes. für die Unters. von Fischköpfen mit höherem Fettgeh. empfohlen. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 62. 221—23. Dez. 1943. Cape Town, South Africa, Univ.) TÄUFEL. 7898

**K. Kallir, W. S. Rapson und H. M. Schwartz, Südafrikanische Fischprodukte.** 5. Mitt. Der „Maasbanker“ oder „Horse Mackerel“ (*Trachurus trachurus*, Lin.). (3. u. 4. vgl. J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. [1944.] 18. 21.) Unter Heranziehung der üblichen analyt. Verff. wird eine ausführliche Unters. des Fettgeh. sowie der Zus. des Fettes des „Maasbanker“ aus den südafrikanischen Meeren durchgeführt. Die großen Fische zeigen im Gegensatz zu den kleinen jahreszeitlich erhebliche Schwankungen im Fettgeh., die vor allem im Körperfett, weniger im Kopf- u. Eingeweidefett zum Ausdruck kommen. Kleine Fische stellen damit eine relativ gleichbleibende gute Quelle für Fett dar. Mit der Größe der Fische nimmt der Geh. des Fettes an Phospholipoiden u. an Unverseifbarem ab. Die Eingeweidefette sind vergleichsweise reich an Vitamin A, wobei die großen Fische 5—10mal mehr davon enthalten als die kleinen. Hauptdepot für Vitamin A ist die Leber. Hinsichtlich der Charakteristika des Kopf-, Körper- u. Eingeweide- (Leber-)Fettes s. Tab. im Orig.; 45—60% des Gesamtfettes, das zwischen 2,3—13,7% schwankt, finden sich im Körper, 20—50% im Kopf u. 5—20% in den Eingeweiden. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 57—61. Febr. 1944.) TÄUFEL. 7898

**W. S. Rapson, H. M. Schwartz und M. J. van Rensburg, Südafrikanische Fischprodukte.** 6. Mitt. Der „Stockfisch“ oder „Hecht dorsch“ (*Merluccius capensis*, Cast.). (5. vgl. vorst. Ref.) *Merluccius capensis* aus der Familie der Gadidae ist der wichtigste Fisch für die südafrikan. Fischindustrie. Es wird über die Ölausbeute aus Leber u. anderen Organen in Zusammenhang mit der Größe der Fische berichtet. Die Leberöle enthalten 5000—25000 I. E. Vitamin A/g u. 100—400 I. E. Vitamin D/g. Andere Organe liefern ein Öl ohne Vitamin D, aber mit 25000 I. E. Vitamin A/g. Die Vitamingehh. pro Gewichtseinheit Organ u. Fisch steigen schnell mit der Größe der Fische. Es bestehen jahreszeitliche Schwankungen. Die Fischköpfe werden im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit zur Fischmehlgewinnung analysiert. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 313—16. Okt. 1944.)

PH. FRESSENIUS. 7898

**W. S. Rapson, H. M. Schwartz und N. J. van Rensburg, Südafrikanische Fischprodukte.** 7. Mitt. Der „Kingklip“ oder „Cape Ling“ (*Genypterus Capensis*, Smith). (6. vgl. vorst. Ref.) Hinweis auf die wirtschaftliche Bedeutung des „Kingklip“; Ermittlung der prozentualen Verteilung des Fischkörpers auf die Anteile an Kopf, Körper, Eingeweide, Leber (Hauptfettdepot) usw.; Best. des Ölgeh. bei den Lebern (nach Alkaliabbau, Pepsinverdauung bzw. Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), bei den Eingeweiden (Pepsinverdauung), bei den Köpfen (Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) durch Extraktion in üblicher Weise; desgleichen Ermittlung von Vitamin A (I) u. D (II). Aus den experimentellen Befunden (Tab. s. Orig.) ist abzuleiten, daß der Geh. an I in den Lebern u. Eingeweiden mit der Fischgröße zunimmt; die Eingeweide erweisen sich im Gegensatz zum Stockfisch als I-arm. Der I-Geh. des Leberöls (Ölgeh. 25—45%) stellt sich auf 6000—21000, der II-Geh. auf 85—130 I. E./g. Die Köpfe des „Kingklip“ sind ein gutes Ausgangsmaterial zur Herst. von Fischmehl, das sich gegenüber den Prodd. aus den Köpfen des Stockfisches durch höheren Geh. an Ca u. P u. niedrigerem Geh. an Protein auszeichnet. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 340—42. Nov. 1944.)

TÄUFEL. 7898

**G. F. van Wyk, Südafrikanische Fischprodukte.** 8. Mitt. *Zusammensetzung des Fleisches von Kap-Fischen.* (7. vgl. vorst. Ref.) An einer Reihe von Seefischen (Arten s. Orig.) aus den Kapgewässern werden in den eßbaren Teilen nach den üblichen Methoden ermittelt: Eßbarer Anteil, Geh. an W., Protein (nach KJELDAHL), Fett (Ae.-Extrakt) u. seine Verteilung über den Körper sowie an Asche. Die Verss. erstrecken sich auf die Veränderungen dieser Kennzahlen während des ganzen Jahres u. lassen charakterist. Gänge erkennen, die durch Angabe der calor. Werte verdeutlicht werden. Das umfangreiche experimentelle Material wird in Tabellen u. graph. Darstellungen zusammengefaßt (s. Orig.). (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 367—71. Dez. 1944.)

TÄUFEL. 7898

**J. H. Corbett, W. S. Rapson, H. M. Schwartz und N. J. van Rensburg, Südafrikanische Fischprodukte.** 9. Mitt. Der „Cape John Dory“. *Zeus capensis* (C. und V.). (8. vgl. vorst. Ref.) Unter Hinweis auf die wirtschaftliche Bedeutung des Fisches u. seine jahreszeitlich bedingten Änderungen in der Zus. erfolgt eine eingehende Unters. nach Größe, Verteilung der Organe, Hauptspeicherdepots für Fett,



analyt. Charakterisierung des Fettes (JZ., Unverseifbares, Geh. an Vitamin A). Es zeigt sich, daß Leber u. Eingeweide einen hohen Anteil des Körpergew. ausmachen u. daß — im Gegensatz zu anderen Seefischen — im Kopf eine nur geringe Fettablagerung stattfindet. Nach allg. Eigg. u. Vitamin-A Geh. ähnelt das Leber- u. Eingeweidefett den Leberölen des Stockfisches u. des „Kingklip“. Kopf- u. Körperfett sind höher ungesättigt als Leberfett. Eingeweidefett enthält  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  des Geh. an Vitamin A im Leberöl. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 371—72. Dez. 1944.)

TÄUFEL. 7898

**J. H. Corbett, W. S. Rapson, H. M. Schwartz und N. J. van Rensburg, Südafrikanische Fischprodukte.** 10. Mitt. *Einige „Sparid“-Fische (Magerfische?) vom Kap.* (9. vgl. vorst. Ref.) An einer ganzen Anzahl von Vertretern der in den südafrikan. Seegewässern lebenden „Sparid“-Fische (Magerfische?) (s. Orig.) werden in üblicher Weise Gew. der Organe, Fettgeh. u. Verteilung des Fettes ermittelt. Hauptfettdepots sind wie bei den meisten Seefischen Kopf (5—20% Fett) u. Körper. Die inneren Organe sind durchgehend klein u. enthalten wenig Lipide; dies trifft auch auf die Leber zu (3—6% Fett, das stärker gesättigt ist als das Kopf- u. Körperfett); das Leberfett kommt als Quelle für Vitamin A kaum in Betracht. Hinweise auf die Verwendung dieser Massenfische zur Ölgewinnung (aus Kopf u. Körper) u. zur Herst. von Fischmehl. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 5—7. Jan. 1945.)

TÄUFEL. 7898

**W. S. Rapson, H. M. Schwartz und N. J. van Rensburg, Südafrikanische Fischprodukte.** 11. Mitt. *Der Kabeljau (Sciaena hololepidota, Lacép.), der Geelbek (Atractoscion aequidens, C. und V.) und der Baardman (Umbrina capensis, Pappe).* (10. vgl. vorst. Ref.) Aus der Familie der in den südafrikan. Gewässern lebenden Sciaenidae-Arten werden in üblicher Weise die 3 genannten Hauptvertreter auf Verteilung von Organen u. Fett untersucht. Sie ist im wesentlichen die gleiche, wobei der Geelbek erhöhte Fettspeicherung zeigt. Die Leberöle (5—27%) sind stärker gesätt. als die Fette von Kopf, Körper u. Eingeweiden; sie stellen eine verwertbare Quelle für Vitamin A dar (50000—240000 I. E./g Öl); ihr Geh. an Vitamin D beläuft sich auf 1700—6000 I. E./g. Mit der Zunahme des Körpergewichtes steigt der Geh. an Vitamin A beim Kabeljau rasch an. Infolge des hohen Fettgeh. sind diese Fische zur Herst. von weißem Fischmehl nicht geeignet; es sei denn, daß mit einem fettarmen Material verschnitten wird. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 7—11. Jan. 1945.)

TÄUFEL. 7898

**W. S. Rapson, H. M. Schwartz und N. J. van Rensburg, Südafrikanische Fischprodukte.** 12. Mitt. *Der rote „Gurnard“ (Chelidonichthys capensis, C. u. V.).* (11. vgl. vorst. Ref.) Unter Anwendung der früher beschriebenen Unters.-Methoden (vgl. 2., 3. u. 5. Mitt.) erfolgt eine systemat. Prüfung des „Gurnard“-Fisches von der Ostküste Südafrikas hinsichtlich Fettgeh. u. Veränderung des Fettes während des Jahres. Die Ergebnisse zeigen, daß der an u. für sich fettarme Fisch im Frühsommer am fettreichsten, im Winter am magersten ist; er unterscheidet sich damit von den Fischen der Westküste, ähnelt aber dem Kabeljau von der Ostküste. Das Leberöl zeichnet sich durch niedrige JZ. aus; Höhe der JZ. u. Geh. an Öl sind einander umgekehrt proportional. Die Leber stellt den Hauptspeicher für Vitamin A u. D dar; der Vit.-Geh. ist dem Ölgeh. reziprok. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 44—47. Febr. 1945.)

TÄUFEL. 7898

**W. S. Rapson, H. M. Schwartz und N. J. van Rensburg, Südafrikanische Fischprodukte.** 13. Mitt. *Der Jacopever, Sebastichthys capensis (Gmelin), und der Sancord, Helicolenus maculatus (C. und V.).* (12. vgl. vorst. Ref.) Unter Benutzung der in früheren Unterrs. herangezogenen experimentellen Verff. (vgl. vorst. Ref.) wird das Fett der beiden genannten Fischarten, differenziert nach der Herkunft aus Kopf, Körper, Leber u. Eingeweiden, analyt. (Geh., JZ., Geh. an Vitamin A u. D) gekennzeichnet (s. Tab. im Orig.). Die Ergebnisse werden vom Gesichtspunkt der Fettspeicherung im Fischkörper aus im Vgl. mit anderen untersuchten Fischarten ausgewertet. Hauptfettdepots sind Kopf u. Körper (25—70%); sie enthalten ein Maximum an Fett — ähnlich wie Leber u. Eingeweide — im früheren Winter, ein Minimum im Frühling. Das Leberfett ist — von wenigen Ausnahmen (sehr magere Fische) abgesehen — weniger stark ungesätt. als dasjenige der anderen Organe; der Grad des ungesätt. Charakters hängt vom physiol. Zustand ab. Bei reichlichem Angebot an Fett in der Nahrung verliert das Leberfett seine Eigenart als „Organfett“ u. nähert sich dem „Depotfett“. Hauptträger für Vitamin A u. D ist das Leberfett (bis 290 I. E./g); der Vitamingeh. nimmt mit steigendem Fettgeh. ab. Der Kopf ist hinsichtlich des Fettgeh. von allen Organen am wenigsten veränder-

lich. Hinweis, daß der Kopf mit seinem nicht unbeträchtlichen Fettgeh. nicht auf Fischmehl, sondern prim. auf Fett verarbeitet werden sollte. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 47—50. Febr. 1945.) TÄUFEL. 7898

**W. S. Rapson, H. M. Schwartz und N. J. van Rensburg, Südafrikanische Fischprodukte.** 14. Mitt. *Untersuchung von verschiedenartigen südafrikanischen Fischen aus den Kap- und den Natalgewässern.* (13. vgl. vorst. Ref.) Unter Anwendung der üblichen Methoden werden 20 verschied. Fischarten nach Körper-, Organgewicht, Öl- u. Vitamin A-Geh., JZ. u. Unverseifbarem des Öles untersucht. Ergebnisse in Tabellen (s. Orig.). Hauptfettdepots sind Kopf u. Körper; der Fettgeh. der Leber schwankt innerhalb weiter Grenzen, der Vitamin A-Geh. ist auch im Leberöl relativ niedrig. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 61—65. März 1945.) TÄUFEL. 7898

**W. S. Rapson, H. M. Schwartz und N. J. van Rensburg, Südafrikanische Fischprodukte.** 15. Mitt. *Art und Grad der Fettspeicherung als Faktoren, die die relative Zusammensetzung der Fette der verschiedenen Organe von Seeknochenfischen beeinflussen.* (14. vgl. vorst. Ref.) Eingehende Unterss. mittels der üblichen analyt. Meth. über die Zus. der Kopf-, Körper- u. Leberfette einer Reihe von marinen Knochenfischen (s. Orig.). Die Ergebnisse lehren, daß bei Fischen mit diffuser Fettspeicherung zwischen dem Körper- u. Kopffett einerseits u. dem Leberfett andererseits charakterist. Unterschiede bestehen. Diskussion der Resultate vom Standpunkt des Fettstoffwechsels aus. Wenn die Fettspeicherung in der Leber lokalisiert ist, treten die charakterist. Unterschiede nicht in Erscheinung; das Leberfett stellt sich in diesem Falle als ein Prod. dar, das gewissermaßen durch Kopf- u. Körperfett im Extrem verdünnt ist. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 114—18. April 1945.) TÄUFEL. 7898

**N. J. van Rensburg, W. S. Rapson, und H. M. Schwartz, Südafrikanische Fischprodukte.** 16. Mitt. *Die konstituierenden Säuren des Kopf-, Körper-, Leber- und Eingeweidefettes vom „Jacopever“ (Sebastichthys capensis GMEL).* (15. vgl. vorst. Ref.) Der „Jacopever“ ist ein Fisch, der sein Fett über den ganzen Körper verteilt speichert. Die abgedehnten Fette zeigen folgende Kennzahlen: Leberfett (JZ. 128,0; Unverseifbares 9,50%; Verseifungsäquivalent 316,0); Kopffett (JZ.) 160,9; Unverseifbares 1,51%; Verseifungsäquivalent 297,8); Körperfett (JZ.) 156,4; Unverseifbares 3,30%; Verseifungsäquivalent 299,2); Eingeweidefett (JZ.) 145,1; Unverseifbares 1,86%; Verseifungsäquivalent 298,4). Die Gesamtfettsäuren der 4 Öle werden nach der Meth. von T. P. HILDITCH der fraktionierten Methyl-esterdest. unterworfen u. die Fraktionen in üblicher Weise analyt. charakterisiert. Es zeigt sich, daß die konstituierenden Säuren des Leberöles von denen der 3 anderen Öle in zweifacher Richtung sich unterscheiden; der Geh. an ungesätt. C<sub>16</sub>- u. C<sub>15</sub>-Säuren ist auf Kosten der ungesätt. C<sub>20</sub>- u. C<sub>22</sub>-Säuren erhöht; der mittlere Grad des Ungesättigtseins erscheint in allen Fraktionen leicht herabgesetzt. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 139—40. Mai 1945.) TÄUFEL. 7898

**N. J. van Rensburg, W. S. Rapson und H. M. Schwartz, Südafrikanische Fischprodukte.** 17. Mitt. *Die konstituierenden Säuren des Leberöls vom Stockfisch (Merluccius capensis, Cast.).* (16. vgl. vorst. Ref.) Der Stockfisch speichert Fett bevorzugt in der Leber (28% Öl von der JZ. 163,6, dem Verseifungsäquivalent 301,5, dem Geh. an Unverseifbarem von 2,78%). Analyse der Gesamtfettsäure nach der Methyl-ester-meth. von T. P. HILDITCH u. analyt. Charakterisierung der Fraktionen in üblicher Weise. Auswertung der Ergebnisse nach mathemat. oder graph. Methode (s. Orig.). Bestätigung der Resultate durch analyt. Kennzeichnung des Leberöles im voll gehärteten Zustand. Die Zus. der Gesamtfettsäuren ist wie folgt: Gesätt. Säuren C<sub>14</sub> 1,4 (Gew.-%), C<sub>16</sub> 17,9, C<sub>18</sub> 1,9, C<sub>20</sub> 0,3; einfach ungesätt. Säuren C<sub>14</sub> 0,4, C<sub>18</sub> 11,8; ein- bis zweifach ungesätt. Säuren C<sub>18</sub> 32,6; drei- bis vierfach ungesätt. Säuren C<sub>20</sub> 19,3; vier- bis fünffach ungesätt. Säuren C<sub>22</sub> 12,0; ferner stark ungesätt. C<sub>24</sub> 2,3. Erörterung der Ergebnisse im Vgl. mit den Angaben der Literatur. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 140—43. Mai 1945.) TÄUFEL. 7898

**C. J. Moltano, W. S. Rapson, E. R. Roux, H. M. Schwartz und N. J. van Rensburg, Südafrikanische Fischprodukte.** 18. Mitt. *Die Leberöle von einigen Elasmobranchiern aus Südafrikanischen Gewässern.* (17. vgl. vorst. Ref.) Zoograph. Ausführungen über die in den südafrikan. Gewässern beheimateten Elasmobranchiern (Hai-, Rochen- u. Chimärenarten), über ihren Geh. an Leberölen u. deren analyt. Werte (VZ., Unverseifbares [Squalen], Geh. an Vitamin A) sowie über ihre wirtschaftliche Verwertung (s. Tab. im Orig.). Hinweis auf den vergleichsweise hohen



Vitamin A-Geh. der Leberöle vom Hai (40000 bis 300000 I. E./g Öl). (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 172—77. Juni 1945.) TÄUFEL. 7898

**M. M. Black, W. S. Rapson, H. M. Schwartz und N. J. van Rensburg, Südafrikanische Fischprodukte.** 19. Mitt. *Der südafrikanische Seehundfang*. (18. vgl. vorst. Ref.) Wirtschaftliche u. technolog. Ausführungen über den Fang des an den südafrikan. Küsten u. Inseln auftretenden Seehundes (*Arctocephalus pusillus*, Schreiber) u. seine Verwertung (Fell, Öl, Geh. an Vitamin A u. D, Herst. von Fleischmehl). Durch Alkaliaufschluß u. Zentrifugieren läßt sich aus dem Speck in einer Ausbeute von 80—95% des Speckgewichtes ein hellgelbes, geruchloses Öl von niedriger SZ. (JZ. etwa 160, Unverseifbares etwa 1%) gewinnen, das frei von Vitamin A ist, aber 29 I. E./g an Vitamin D enthält; ein ähnliches Prod. liefern die Eingeweide (bis 30% Öl). Aus den Lebern ist ein Öl (1—11%) abtrennbar, das mit 0,053—1,75% Vitamin A als wertvolle Vitaminquelle zu betrachten ist. Vitamin D findet sich darin in Mengen von 98 bis 900 I. E./g. Hinweis auf die mögliche Gewinnung des Körperfettes (Erhitzen unter Druck); die Rückstände liefern ein noch fettreiches Fleischmehl. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 326—31. Dez. 1945.) TÄUFEL. 7898

**M. M. Black, M. Lamchen, W. S. Rapson, H. M. Schwartz und N. J. van Rensburg, Südafrikanische Fischprodukte.** 21. Mitt. *Wiederauffindung von Vitamin A im Unverseifbaren von Fischleberölen*. (Vgl. vorst. Ref.) Ausgehend von der Tatsache, daß nach den Angaben des Schrittmums die Best. von Vitamin A im Öl zu höheren Werten führt als im Unverseifbaren, werden vergleichende Verss. mit einer größeren Anzahl von fabrikmäßig gewonnenen Fischleberölen ausgeführt (*Merluccius capensis*, *Squalus* spp., *Galeorhinus canis*, *Sciaena hololepidota*, *Atractoscion acquidens*). Verseifung der Leberöle u. Gewinnung des Unverseifbaren erfolgen in üblicher Weise. Best. des Vitamins A mittels der Antimontrichloridrk. colorimetr. mit dem EVELYN-photoelektr. Colorimeter. Es werden ergänzende Verss. an Verschnitten der Leberöle mit pflanzlichen Ölen angestellt, wie sie bei der Herst. von Margarine verwendet werden im Hinblick auf die Vitamin A-Anreicherung derselben durch Leberöle. Es stellt sich heraus, daß beim Seehund-Leberöl die Vitamin A-Werte in Öl u. im Unverseifbaren prakt. übereinstimmen, während bei den anderen Prodd. im Unverseifbaren nur 93—95% des Geh. im Ausgangsöl wieder gefunden werden. Das Verschneiden mit pflanzlichen Ölen ist ohne Einfluß. Betrachtungen über die Ursache dieser Diskrepanz; eine schlüssige Aufklärung kann nicht angegeben werden. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 249—51. Sept. 1946.) TÄUFEL. 7898

**E. R. Roux und C. J. Molteno, Südafrikanische Fischprodukte.** 23. Mitt. *Schwankungen im Öl- und Vitamin A-Gehalt der Leber von Kap-Hechtdorsch* (*Merluccius Capensis*, Cast.). (Vgl. vorst. Ref.) An Hand eines umfangreichen analyt. Materials aus der fischverarbeitenden Industrie von Cape Town u. Port Elizabeth (ergänzend von Port Nolloth) werden die monatlichen u. Jahreschwankungen der Fänge am Kap-Hechtdorsch hinsichtlich Fett- u. Vitamin A-Geh. der Lebern, Fischgröße usw. graph. ausgewertet. Es zeigt sich, daß der Geh. an Leberfett u. an Vitamin A jahreszeitlich entgegengesetzte Maxima u. Minima aufweist (Fettminimum im Nov., Maximum im Juli; umgekehrt für Vitamin A). Diese Fluktuationen werden — abgesehen vom Sexualcyclus der Fische — mit der oceano-graph. bedingten unterschiedlichen Nahrung (Wassertemp.) in Zusammenhang gebracht. Die Fänge hängen wesentlich von der Wanderungstendenz der Tiere ab; ihre Größe beeinflußt deutlich den Geh. an Fett u. Vitamin A. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 281—84. Okt. 1946.) TÄUFEL. 7898

**M. L. Karnovsky, W. S. Rapson und M. Black, Südafrikanische Fischprodukte.** 24. Mitt. *Das Vorkommen von  $\alpha$ -Glyceryläthern im Unverseifbaren natürlicher Fette*. (23. vgl. vorst. Ref.) Hinweis auf die bisherigen Kenntnisse über das Vorkommen von  $\alpha$ -Glyceryläthern (I) in natürlichen Fetten. Unter Benutzung der früher beschriebenen Arbeitsweise (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. [1946.] 138), d. h. der Best. des durch Oxydation mit Perjodsäure gebildeten Formaldehydes, berechnet als I des Selachylalkoholes, wird eine große Anzahl von Fetten verschiedenster Herkunft (Fische, Mollusken, Arthropoden, Amphibien, Reptilien, Vögel, Säugetiere, Pflanzensamen) quantitativ untersucht (s. Tab. im Orig.). Es zeigt sich, daß die I im Unverseifbaren von Seetierölen weit verbreitet sind; Landtier- u. pflanzliche Fette enthalten davon wesentlich geringere Mengen. Hinweise, daß bes. Vitamin A die Best. stört u. daß außer den I auch  $\alpha$ -Äther anderer Glykole

möglicherweise vorhanden sind. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 425—28. Dez. 1946.)

TÄUFEL. 7898

**Hans Lagoni**, *Vergleichende Untersuchungen über den mikrobiciden Effekt verschiedener Konservierungsmittel*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1941. I. 3304.) *Diacetyl*, in den Konz. mol./50 u. mol./500 Margarine zugesetzt, zeigt eine hemmende Wrkg. auf das Wachstum von *Bact. fluorescens*, *Pen. commune* u. *Kahmhefe*, ist aber wegen der zu starken Geschmacksbeeinflussung für Konservierungszwecke ungeeignet. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. II 104. 241—51. 20/12. 1941. Kiel, Bakteriol. Inst., Preuß. Vers.- u. Forsch.-Anst. für Milchwirtschaft.)

RUELIUS. 7900

**James W. McBain, Kenneth Gardner und Robert D. Vold**, *Seifenkochgleichgewichte für Natriumstearat. Die neue Phase: Kesselwachs*. Angeben wird das Phasendiagramm des tern. Syst. Na-Stearat (I)-NaCl (II)-W. bei 90° C. Neben den bisher beobachteten Phasen (fasrige Zusammenballungen, reine Seifenphasen, isotrope Lsgg., Laugen) wird eine mit Kesselwachs bezeichnete Phase festgestellt, welche im Phasendiagramm einen geschlossenen Bereich einnimmt. Die obere Grenze für diese Phase ist eine Zus. von 70% I u. 5 bis 5,5% II. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 808—10. 11/9. 1944. Stanford, Calif., Univ.) v. SCHIESZL. 7910

**R. H. Ferguson und H. Nordsieck**, *Kristallisation von binären und handelsüblichen Seifensystemen*. Vff. untersuchten an Hand von Röntgeninterferenzmessungen das Kristallisationsverh. der einzelnen Fettbestandteile von gemischten u. handelsüblichen Seifen. Es wurde gefunden, daß Fraktionierung in die einzelnen Seifen beim Kristallisieren wasserfreier bin. Systeme aus der isotropen Schmelze völlig unterbleibt. Fraktionierte Kristallisation kann bei genügender Kettenlängendifferenz zweier Komponenten eintreten, aber selbst dann stellen die Fraktionen nicht reine Komponenten, sondern eine feste Lsg. dar. Handelsübliche Seifen scheinen ganz allg. als feste Lsg. zu kristallisieren, da eine fraktionierte Kristallisation nicht beobachtet werden konnte. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 748—52. Aug. 1944. Ivorydale, Ohio, Procter & Gamble Co.) SEIFERT. 7910

**James W. McBain und Will Win Lee**, *Die Sorption von Wasserdampf durch Kernseife*. Wasserfreie Seife, rein oder handelsüblich, nimmt auf Grund von physikal. Adsorption 1—2% W. auf. Mit Ausnahme von Na-Oleat bildet Kernseife dann plötzlich ein Hemihydrat, welches wiederum schnell 10—12% W. aufnimmt. Es bilden sich bei niedrigen Temp. höhere Hydrate, welche sich in das Hemihydrat zurückverwandeln, wenn die rel. Feuchtigkeit um 15% fällt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 784—87. Juli 1943. Stanford, Calif., Univ.) SEIFERT. 7910

**W. H. Simmons**, *Verkohlte Seife. Das Problem der Selbsterwärmung*. Abgesehen von der gelegentlichen Explosion pulverförmiger Seife erhitzen sich auch Seifenflocken u. -bänder unter gewissen Umständen spontan, so daß sie verkohlen oder sich wenigstens verfärben oder Brandgeruch annehmen. Ursache ist die Autoxydation freier ungesättigter Fettsäuren oder von deren Spaltprodukten. Empfohlene Gegenmittel: Herst. fein verteilter Seife nur aus Fettsäuren mit möglichst niedriger JZ., möglichst vollständige Verseifung, Vermeidung des Einschlusses nicht umgesetzter Fettsäure u. freien Alkalien im Seifenkuchen (bei der Rapidabkühlung), Ausschluß der Verunreinigung durch Metalle, wie Cu, Fe u. Ni oder deren Salze, niedrige Temp., Feuchtigkeit u. Druck bei der Lagerung u. Ausschluß saurerer Riechmittel. Oxydationsverzögerer sind 2% Kolophonium, bei Seifenpulver angeblich 1% Salz oder übliche Mittel, wie Na- oder Ammoniumthiosulfat, Zinnchlorür, Hydrochinon oder andere Phenole u. als neuestes  $\alpha$ -Zinnsäure. (Soap, Perfum. Cosmet. 16. 157—58. März 1943.) H. J. SCHENCK. 7910

**E. W. J. Mardles und E. B. Clarke**, *Fett-Schmierung. Das Quellen von Seifen in nichtwässrigen Flüssigkeiten*. Vff. stellen fest, daß Na- u. K-Seifen in Pulverform weniger in organ. Fl. quellen als die Seifen von Li u. schweren Metallen, die Stearate quellen schwerer als die Palmitate. Dieses unterschiedliche Verh. hängt ab von der Ggw. von Säuren, Alkalien, W. usw. Auf Grund dieser Erkenntnisse konnten Seifen hergestellt werden, die in verschied. Maße in Mineralölen quellen. Das Verh. der Seifen hängt ab von der Temp. u. der Art des Metalles. Das Verh. der verschied. Seifen wird in ausführlichen Diagrammen dargestellt. Diskussion. (Trans. Faraday Soc. 42 B. 295—302. 1946.) ROSENDAHL. 7910

—, *Verfahren und Apparatur für die Bestimmung der Wirksamkeit eines Waschmittels*. Da die Wirksamkeit eines Waschmittels nicht allein von Geh. an Fettsäuren abhängig ist, sondern auch von seinem Verh. beim Waschprozeß, wurde ein



Verf. ausgearbeitet, mit dem die Best. folgender 4 Eigg. vorgenommen werden kann: 1. Die Schaumzahl (Menge der im Schaum umgewandelten Seifenlsg.). 2. Die Zeit, die bis zur Zerstörung der Hälfte des gebildeten Schaumes verfließt. 3. Die Oberflächenspannung (Verf. des Seifenblasendrucks). 4. Der  $p_H$ -Wert. Die verschied. Bestimmungen können in derselben App. schnell u. leicht u. mit verschied. Konz. von Seifenlsgg. ausgeführt werden. Die vier graph. Darstellungen der Vers.-Ergebnisse der vorgenannten Eigg. ergeben zusammen ein gutes Bild der Eigg. des Waschmittels. Die Glasapp. (Rohr mit W.-Mantel mit verschied. Einsatzstücken — u. a. 2—10 mm lange Capillaren von 0,1 bis 1 mm  $\phi$ ; Kalomelelektrode; Sb-Elektrode mit Thermometer) u. Vers.-Einzelheiten werden beschrieben. An einem Beispiel werden graph. Darstellungen der Ergebnisse einer gelösten Kaliseife aus synthet. Fettsäure besprochen. (Olii minerali, Grassi Saponi, Colori Vernici 23. 14—15. März/April 1943.) WINGCHEN. 7912

Lester E. Kuentzel, James W. Hensley und Leslie R. Bacon, *Eigenheiten von Waschmittel-Lösungen. Thermal- $p_H$ -Koeffizienten von alkalischen Lösungen*. Vff. beschreiben eine verbesserte App., welche die exakte Best. des  $p_H$ -Wertes u. der thermalen Koeffizienten  $\Delta p_H/\Delta T$  gestattet. Als Elektrodenmaterial werden H- u. Glaselektroden verwendet, die Messungen werden durchgeführt mit *Natronlauge Na-Carbonat, Na-Bicarbonat, Trinatriumphosphat, neutrales Pyrophosphat, Hexanatriumtetrapolyphosphat, Na-Metasilicat, Na-Sesquisilicat, Na-Orthosilicat* bei Temp. von 25—60° u. Konz. von 0,01, 0,1 u. 1%. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 1286. Dez. 1943. Wyandotte, Mich., Wyandotte Chemicals Corp.)

STACHE. 7912

Gilbert D. Miles und John Ross, *Gemischte Calciumsalze von Seifen und anionischen Waschmitteln*. Vff. bringen den analyt. u. mkr. Beweis für die Bldg. gemischter Ca-Salze, z. B. vom Typ *Ca-Laurat-laurylsulfat* bei sulfatierten u. sulfonierten Waschmitteln in hartem Wasser bei Ggw. von Seife. Diese gemischten Ca-Salze beeinträchtigen die Schaumhöhe u. Schaumstabilität, u. zwar wesentlich in einem best.  $p_H$ -Bereich; bei  $p_H$  5 fällt die Schaumkurve steil ab, d. h. unterhalb dieses Wertes zerfällt das gemischte Salz in Laurinsäure u. Ca-Salz. Wie die Schaumstabilität wird auch die Waschwrkg. durch die gemischten Ca-Salze beeinträchtigt. Mg-Salze zeigen diese Erscheinungen nicht. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 1298. Dez. 1943. Jersey City, N. J., Colgate-Palmolive-Peet Co.) STACHE. 7912

E. S. Paice, *Einige industrielle Anwendungen von oberflächenaktiven Mitteln*. Nach Erläuterung des Benetzungs- u. Reinigungsmechanismus wird die Anwendung von Seifen, sulfonierten Körpern, kation. Verb. u. anderen oberflächenakt. Stoffen in Textilindustrie, Färberei, Leder- u. Pelzindustrie, Wäscherei, Erzflotation, Farbenfabrikation u. Kunststoffindustrie behandelt. (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 27. 189—202. Okt. 1944.) SCHEIFELE. 7912

Alfred Wende, *Entwicklung von sulfonierten Ölen und Fettalkoholen*. Ausgehend von den Seifen, ihren Vorzügen und Nachteilen, wird Überblick gegeben über das Ausarbeiten von sulfonierten Ölen u. Fettalkoholen. Ihre Eigg. u. Anwendungsgebiete in der Textil- u. Lederindustrie usw., im Haushalt (als „Fewa“ in Deutschland bzw. als „Dreft“ in England u. USA.) werden geschildert u. auf die Verwendung von unsulfonierten Fettalkoholen in der kosmet. Industrie (Lanette Wachs) hingewiesen. (Soc. chem. Ind. Victoria [Proc.] 39. 189—98. Juni/Sept. 1939. Chemnitz, Boehme Fettchemie.) SCHLÄGER. 7912

S. Glicher, *Die Fabrikation von Türkischrotöl*. Übersicht über Bldg., Zus., Eigg. u. techn. Darst. des Türkischrotöls. Prakt. „Kunstgriffe“ zur Beseitigung von Schwierigkeiten u. Fehlern bei der Herst. sowie allg. Normen für Handelstypen u. ihre verschied. Verwendung in der Leder-, Textil- u. Farbenindustrie. (Paint Manufact. 14. 248—50. Sept. 1944.) SANDER. 7912

Kazuo Kaku und Ryohei Oda, *Pyrolytische Zersetzung von Wachsestern*. Cetylpalmitat, -phthalat u. -adipat wurden der Zers.-Dest. unterworfen. Dabei gehen verschied. Nebenrkk. neben der sogenannten KRAFTSchen Pyrolyse einher. Die Ausbeute an Ceten war nicht so hoch wie erwartet wurde. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1127—29. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 22. 19—20. April 1943.) PH. FRESENIUS. 7924

—, *Die rhodanometrische Analyse der Fette*. Vortrag von Dr. VIOLLIER—Basel. Abriß der geschichtlichen Entw. der Chemie der Fette u. Seifen; Ausführungen über die Kennzahlenanalyse unter eingehenden Darlegungen zur Theorie u. Praxis der Rhodanzahl nach H. P. KAUFMANN; rechner. Auswertung der Fettkennzahlen

zur Best. der Zus. von Fetten u. gehärteten Prodd.; Verfolgung des Hydrier-  
vorganges unter graph. Darstellung. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg.  
[Bern] 36. 167—74. 1945.) TÄUFEL. 7932

Ernst Iselin, *Die quantitative Analyse des Weizenkeimöles, zugleich Beitrag zur rhodanometrischen Analyse der Fette*. Unter Hinweis auf die widersprechenden Angaben des Schrifttums über Kennzahlen u. Zus. des Weizenkeimöles wird an einem Prod. definierter Herkunft unter Heranziehung der üblichen Unters.-Verff. (Polybromid-, Rhodanidzahl; HAZURA-Oxydation; BERTRAM-Meth. usw.) eine eingehende qual. u. quant. Analyse durchgeführt. Das vorgelegte Prod. (raff. „Astra“, Steffisburg) liefert folgende analyt. Daten, wobei auch die Arbeitsweise nach H. P. KAUFMANN (Fette u. Seifen 48. [1941.] 657) der rechner. Ermittlung der Zus. mit herangezogen worden ist: Peroxydzahl 2,0; D.<sup>15</sup> 0,9274; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4700; RZ. 40° 66,4; BELLIER-Z. 15; SZ. 2,3; VZ. 184,8; Rhodanzahl 73,6; Hydroxylzahl 7,6; JZ. (HANUS) 122,8; Polybromidzahl 7,2. Zus.: Gesätt. Fettsäuren (BERTRAM) 17,4%; Öl- (20,5%), Linol- (47,9), Linolensäure (6,4); Unverseifbares 3,6%, Glycerinrest (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) 4,2%. Diese Werte der rhodanometr. Analyse stehen im guten Einklang mit denjenigen, die bei der HAZURA-Oxydation erhalten werden. Nach der gleichen Untersuchungsweise erhält man für die Zus. eines n. Mohndöles: Gesätt. Fettsäuren 9,5%, Öl (23,8), Linolsäure (61,9%), Glycerinrest 4,4%, Unverseifbares 0,3%. Es wird festgestellt, daß die Werte für Linol- u. Linolensäure, nach der Meth. der Polybromidzahl ermittelt, nur etwa die Hälfte der tatsächlich vorhandenen Menge erfassen. Entgegen den Angaben der Literatur enthält Weizenkeimöl Linolensäure; die Feststellung von H. P. KAUFMANN, daß bei der selektiven Addition von Rhodan die Linolsäure zur Hälfte, die Linolensäure zu  $\frac{2}{3}$  abgesättigt werden, wird bestätigt. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 36. 377—86. 1945. Basel, Schweiz, Kant.-Labor.) TÄUFEL. 7932

Jacques Houget, *Über die Bestimmung der Hydroxylzahl der Monoglyceride, Diglyceride oder freie Fettsäuren enthaltenden Fette*. Die bekannten Verff. zur Best. der OH-Zahl von Fetten führen zu falschen Ergebnissen, wenn die Fette Monoglyceride, Diglyceride oder freie Fettsäuren enthalten. Richtige Ergebnisse erhält man, wenn man die von den Verunreinigungen herrührende freie Säure durch Überführung in die entsprechenden CH<sub>3</sub>-Ester unwirksam macht u. dann nach dem von SMITH u. BRYANT empfohlenen Verf. (C. 1935. II. 2709) weiter arbeitet. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 139—41. März/April 1944. Paris. Inst. de Biol. physico-chim.) WESLY. 7932

J. D. von Mikusch und Charles Frazier, *Woburn-Jodabsorptionsmethode. Verwendung in Verbindung mit partiellen Jodwerten für die Bestimmung von Dienzahlen*. (Vgl. C. 1942. II. 1304.) Die quantitative Beziehung Gesamt-J<sub>2</sub>-Wert—partieller J<sub>2</sub>-Wert = Dienwert kann die Grundlage für die Best. des Dienwertes von Fettsäuren u. Ölen bilden. Die WOBURN-Jodmeth., bei der JBr-Lsgg. mit 1,6- bis 2facher Konz. als bei der Lsg. nach HANUS verwendet werden, kann zur Best. des Gesamt-J<sub>2</sub>-Wertes benutzt werden. Die partiellen J<sub>2</sub>-Werte können mit der Lsg. nach WIJS best. werden, wobei die Rk.-Zeit auf 2 Min. bei Eisbadtemp. begrenzt werden muß. Für MANGOLD-Säure (9.11-Linolensäure, F. 53,5—54°) u. der isomeren 10.12-Octadecadiensäure, F. 57° (aus dehydriertem Ricinusöl durch Isomerisieren nach WOBURN [1941]), wurden nach dieser Meth. theoret. partielle J<sub>2</sub>-Werte erhalten; daraus geht hervor, daß die Meth. für konjugierte Diene anwendbar ist. Die modifizierte Meth. nach WIJS kann bei Anwendung des richtigen Überschusses des Reagens zur Best. des Gesamtungsäßigkeitsgrades in nichtkonjugierten Fettsäuren benutzt werden. Die Dienwerte, die durch differentielle J<sub>2</sub>-Absorption für Tungöl u. Oiticica-Öl (I) erhalten wurden, stimmen gut mit den Dienwerten überein, die sich mit Maleinsäureanhydrid (II) ergaben. Die Gesamt- u. partiellen J<sub>2</sub>-Werte von I waren in Gegensatz zu anderen J<sub>2</sub>-Absorptionsverff. bei I reproduzierbar. Bei reinen konjugierten Fettsäuren u. Fettsäureestern stimmen die verschied. Dienwerte im allg. mit den berechneten Werten gut überein. Nicht anwendbar ist die neue Meth. in Ggw. polymerisierter Öle, sowie verschied. Typen ungesättigter Verbb., die infolge ster. Hinderung abweichende J<sub>2</sub>-Absorption verursachen. Bei verschied. käuflichen Fettsäuren u. Ölen des konjugierten Typs ergaben sich nach der neuen Meth. viel höhere Dienwerte als mit II. II reagiert mit den konjugierten Doppelbindungen dieser Handelsprodd. bei der bei den Standardmethoden benutzten Temp. nicht vollständig. Zwischen II u. nichtkonjugierten Fettsäuren findet eine langsame Rk. statt, wenn man diese in o-Dichlorbenzol



(Kp. 175°) am Rückfluß kocht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 109—13. 15/2. 1943. Harrison, N. J., Woburn Degreasing Co. of New Jersey.)

R. MATTNER. 7932

E. L. Hove und Zelda Hove, *Eine Methode zur Bestimmung der gesamten fettlöslichen Antioxygene, gegründet auf die Beziehung zwischen Fettperoxyden und Carotinzerstörung*. Symbat mit der Entw. der Ranzidität eines olefin. Fettes (Bldg. von Peroxyden) verläuft die Zerstörung von Carotin, vergleichsweise einfach durch colorimetr. Messung des Rückganges der Farbtintensität zu verfolgen. Es wird versucht, die Kupplung dieser beiden Rkk. zur Ermittlung der Gesamtheit der in einem Fett vorhandenen Antioxygene (Hintanhaltung der Peroxydbldg., Schutz des Carotins) heranzuziehen. Modellvers., aufgebaut auf den ermittelten optimalen Rk.-Bedingungen (Konz. der Reagentien) lehren, daß zwischen Carotinzerstörung (gemessen im EVELYN-Elektrophotometer) u. Peroxydwert bei Äthyleoleat, -linolat u. -linolenat die etwa gleiche Beziehung besteht, bei Speisefetten (Erdnuß-, Baumwollsaat-, Soja-, Mais- u. rohes Weizenkeimöl) aber erst dann, wenn durch forcierte Autoxydation (bei 95°) ein sehr hoher Peroxydwert erreicht ist. Dies wird auf die Anwesenheit von natürlichen Antioxygenen zurückgeführt, die das Carotin schützen. Die 3 isomeren Tocopherole sowie Gossypol entfalten eine etwa gleiche Schutzwirkung; Lecithin u. Cholesterin sind ohne Antioxygeneffekt. Die vorgeschlagene Arbeitsweise ermöglicht eine angenäherte Best. der gesamten fettlöslichen Antioxygene in natürlichen Fetten u. erscheint geeignet als Prüfverf. bei der präparativen Isolierung dieser Wirkstoffe aus Naturprodukten. (J. biol. Chemistry 156. 611—21. Dez. 1944. Auburn, Alabama Polytechnic Inst., Labor. of Animal Nutrit.)

TÄUFEL. 7932

K. F. Mattil und L. J. Filer jr., *Bestimmung von Gallussäure als Zusatz in Fetten und Ölen*. Zur Best. von Gallussäure (I) als Antioxydans in Fetten u. Ölen wurden zwei Methoden entwickelt: 1) Spektrophotometr. Meth.: Bei 270 m $\mu$  wird die opt. Dichte einer Lsg. von I in 0,01 n HCl gemessen. Konz. u. opt. Dichte bei 270 m $\mu$  sind einander direkt proportional im Bereich von 0,005 bis 0,016 mg I pro ml. Der Zusatz von 0,01 n HCl ist erforderlich, um die Dissoziation der I zurückzudrängen, da sonst eine Verschiebung des Maximums erfolgt. 2) Colorimetr. Meth.: Es wird die Intensität der violetten Färbung gemessen, die mit I u. Eisen (II)-Tartrat bei p<sub>H</sub> 7 entsteht. Es besteht lineare Abhängigkeit der Farbtintensität von der Konz. im Bereich von 0,002 bis 0,01 mg I/ml. Die violette Färbung ist über mehrere Std. beständig u. wird weder durch einen Überschuß an Reagens-Lsg. noch durch Zusatz von konz. NH<sub>3</sub>-Lsg. beeinflußt. — Experimentelle Angaben: 5—10 g der Probe werden durch Kochen mit 65 ml dest. W. extrahiert. Nach dem Abkühlen wird durch ein feuchtes Filter die wss. Phase abgetrennt. Filter u. Gefäß werden mit 4 mal 5 ml W. gewaschen. Die vereinigten Lsgg. werden für die spektrophotometr. Meth. mit 0,01 n HCl auf 100 ml aufgefüllt. Für die colorimetr. Best. werden den vereinigten Lsgg. 2 ml frisch bereitete Reagenslg. (0,5% K-Na-Tartrat u. 0,1% Eisen(II)-Sulfat) u. 10 ml Pufferlsg. (10%ig. Lsg. von Ammoniumacetat) zugesetzt u. auf 100 ml aufgefüllt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 427—29. Juli 1944. Pittsburgh, Pa., Univ., Dep. of Chem.)

PAVEL. 7932

Emanuel Bickoff und Kenneth T. Williams, *Carotinbestimmung in vegetabilischen Ölen ohne Verseifung*. Beschreibung einer Schnellmeth. zur Carotin(I)-Best. in vegetabil. Ölen ohne Verseifung, wobei die gefärbten Oxydationsprodd. von I, die bei der Lagerung gebildet werden, entfernt werden. I wird von den anderen Chromogenen durch Passieren der PAe.-Lsg. durch eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule u. Elution des I mit 2%ig. Acetonlsg. in PAe. getrennt. I wird nach dieser Meth. auch getrennt von den Pigmenten, die I bei der Extraktion von Alfa-Alfa mit PAe. begleiten, ebenso von Xanthophyll. Vol. der Probe u. des Eluates müssen kontrolliert werden. Verf.: Ein TSWETT-Rohr mit innerem  $\phi$  11 mm wird mit 12 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf etwa 10 cm gefüllt u. das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oben mit 1 g wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bedeckt. Eine 10 ml Anteilsg., enthaltend 0,1 g Öl je ml PAe. wird chromatographiert. Nach der Entw. wird sofort mit 2%ig. Lsg. von Aceton in PAe. eluiert. Die notwendige Menge der Elutionslsg. ist vom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig u. ist in einer Vergleichssäule, die eine bekannte Menge I enthält, zu ermitteln. I wird dann colorimetr. mit einem EVELYN-Colorimeter unter Benützung eines 440 m $\mu$ -Filters bestimmt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 266—68. 15/4. 1943. Albany, Calif., West. Reg. Res. Lab., Bureau of Agric. Chem. and Eng.)

KUNZMANN. 7932

J. Tošić und T. Moore, *Die chemische Bestimmung von Vitamin E in pflanzlichen Ölen*. Es wurde eine Meth. zur Tocopherol(I)-Best. in pflanzlichen Ölen unter Ver-

wendung von  $\text{FeCl}_3$  (0,2%ig. in A.) u.  $\alpha$ - $\alpha'$ -Dipyridyl (0,5%ig. in A.) ausgearbeitet (Messung im PULFRICH-Photometer mit S 50 oder S 53, Multiplikation des abgelesenen Extinktionskoeff. mit 166,6 ergibt  $\gamma$ /ml Lösung). Da I-Ester  $\text{FeCl}_3$  nicht red., müssen die Öle zuvor verseift werden. Um Verluste an I u. anderen  $\text{FeCl}_3$ -reduzierenden Substanzen zu vermeiden, erfolgt die Verseifung in Ggw. von Pyrogallol (5%ig in A., frisch bereitet). Da sowohl Carotinoide als auch andere im Öl enthaltene Substanzen, die in der unverseifbaren Fraktion vorliegen, die Rk. mit  $\text{FeCl}_3$  stören, wird eine Adsorption an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingeschaltet, durch die I aus der Lsg. nicht entfernt wird. Da unter diesen Bedingungen Carotin nicht adsorbiert wird, wird deshalb ein Korrekturfaktor ermittelt. Während der Best. müssen die Proben vor Sonnenlicht geschützt werden. In verschied. Ölen wie Weizenkeimöl, Tungöl, Sojabohnenöl, Baumwollsamensöl, Ricinusöl, Leinsamensöl, Maisöl, Rapsöl, Sesamöl, Erdnußöl, Cocosnußöl, Palmkernöl u. Kakaobutter wurde der I-Geh. best. u. gefunden, daß z. B. Tungöl einen hohen Wert an gesamtreduzierenden Substanzen besitzt, davon sind aber nur 20%  $\alpha$ -I. Beim Weizenkeimöl betrug die  $\alpha$ -I-Fraktion 60% der gesamtreduzierenden Fraktion. Daneben wurde auch die biol. Aktivität geprüft, die in etwa mit dem I-Geh. übereinstimmte. Möglichkeiten der Ermittlung des  $\beta$ -I-Geh. werden erörtert. (Biochem. J. 39. 498—507. 1945. 38. XXVI bis XXVII. 1944. Cambridge, Univ., Dunn Nutrit. Labor.) KATHEN. 7932

**Th. von Fellenberg**, *Vergleichende Untersuchung von rohem und raffiniertem Rapsöl*. Nach den üblichen Analys. Verf. werden in 4 verschied., ihrer Herst. u. Behandlung nach definierten Rapsölen ermittelt das Unverseifbare, der Geh. an N (KJELDAHL) sowie (in der Ölflasche) an S u. P, ferner an Carotin; vorgelegt werden Proben von gepreßten bzw. extrahierten Ölen, teils nichtraffiniert, teils raffiniert. Aus den Ergebnissen (s. Original) ist abzuleiten, daß der nachgewiesene S ganz, der N partiell von den suspendierten Stoffen herrührt. Bei der Raffination nimmt der Geh. an Unverseifbarem, P u. Carotin sehr stark ab. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 36. 355—59. 1945. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt, Labor.)

TÄUFEL. 7932

**Tzeng-Jiueq Suen und Mao-chien Wang**, *Bestimmung von „Tung“-Öl als Vergällungsmittel*. Wegen des z. Z. billigeren Preises wird Tungöl manchmal zum Strecken anderer Öle verwendet. Da es bereits in Mengen von 0,5% für Nahrungszwecke sehr schädlich ist, ist eine genaue Untersuchungsmeth. erforderlich. Zum qualitativen Nachw. bereitet man ein Reagens aus 10 g  $\text{SbCl}_3$  in 100 ml  $\text{Chf.}$ ; 1 Tropfen Tungöl, den man auf die Oberfläche von 5—10 ml des Reagens bringt, erzeugt dort nach 10 Min. bis 1 Std. einen dunkelroten Ring, der von dem durch Ricinusöl u. Sesamöl erzeugten rosa gefärbten Ring gut zu unterscheiden ist. Für eine quantitative Meth. ist dieser Nachw. nicht brauchbar. Für die gravimetr. Best. werden 2 ml Öl mit 2 ml 65%ig.  $\text{HNO}_3$  geschüttelt u. nach 30 Min. Stehen in Eiswasser die feste gebildete Masse filtriert, 3mal mit PAe. (50—150°) gewaschen, bei 100° getrocknet u. gewogen. Die Menge der Fällung ist sehr abhängig von der Konz. an  $\text{HNO}_3$ , der Größe der verwendeten Ölprobe u. der Zus. des Öls. Bei geringen Tungölgehh. können unter Einhaltung der genauen Vers.-Bedingungen jedoch mit Hilfe von Eichwerten für die Praxis genügend genaue Werte erhalten werden. Bei höheren Tungölgehh. kann man vorher mit einem anderen Öl verdünnen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 511—13. 19/8. 1944. Chungking, China, Tung Li Oil Works.)

PLUSKAL. 7932

**Morris M. Graff und Evald L. Skau**, *Gefärbte Chromatogramme von höheren Fettsäuren*. Es wird ein Verf. zur chromatograph. Trennung höherer Fettsäuren beschrieben, wobei das Adsorbens ( $\text{MgO}$ ) mit Phenolrot als Indicator zum Sichtbarmachen der Zonen vorbehandelt wird. PAe. dient als Lösungs- u. Eluiermittel. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 340—41. 15/5. 1943. New Orleans, La., US Dep. of Agric., Southern Region. Res. Labor.)

MOISAR. 7936

**Donald Berkowitz und Rubin Bernstein**, *Analyse von Riegeln aus Gemischen von Seife und synthetischen Reinigungsmitteln*. Zur Analyse von handelsüblichen Reinigungsmittelgemischen aus Seife u. synthet. Waschmitteln, bes. von „Seewasserseifen“, wird ein Verf. vorgeschlagen. Es beruht darauf, daß durch Extraktion mit 95%ig. A. ein A.-lösl. u. ein A.-unlösl. Anteil best. werden. Im A.-lösl. Teil werden weiter die in PAe. lösl. Anteile (KW-stoffe, Fette u. freie Fettsäuren als Summe) u. A.-lösl. Chloride bestimmt. Nach gesonderter Best. der Seifen in üblicher Weise werden die synthet. Waschmittel als Differenz errechnet. Reproduzierbarkeit, Fehlerquellen u. Anwendbarkeit der Meth. werden an Beispielen diskutiert.



(Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 239—41. April 1944. Philadelphia, Pa., US Navy Yard, Test Labor., Detergent Sect.) PAVEL. 7942

Edgar Lederer und Tchen Pau Kiun, Über die Bestandteile des Wollfettes. 3. Mitt. „Bestimmung des „Isocholesterins“ (Lanosterin, Agnosterin usw.). (2. vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 27. [1945.] 218.) Vier wesentliche Bestandteile des Wollfettes, nämlich Lanosterin, Dihydrolanosterin, Agnosterin u.  $\gamma$ -Lanosterin lassen sich mit Hilfe der Farbrk. nach LIEBERMANN-BURCHARD quantitativ als Summe bestimmen. Das Absorptionsmaximum der gelben, grün fluoreszierenden Färbung liegt bei 458  $m\mu$  und hat etwa die 10fache Extinktion gegenüber dem gleichfalls reagierenden Cholesterin, dessen Maximum bei 620  $m\mu$  liegt. Damit ist eine ausreichende Unterscheidungsmöglichkeit gegeben, eine kleine Korrektur wegen der merklichen Absorption des Cholesterins bei 458  $m\mu$  ist notwendig. Da die Ester der genannten 4 Verbb. prakt. die gleiche Absorption u. Extinktion zeigen wie die freien Komponenten, so ist eine Best. ohne umständliche Verseifung möglich. Von sonstigen Steroiden, die als Begleitsubstanzen in Frage kommen könnten, stören lediglich Zymosterin u. Kryptosterin.  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Amyrin u. Betulin geben ebenso wie verschied. gesättigte echte Sterine keine Farbreaktion. — Ausführung: 10—80  $\gamma$  Lanosterin bzw. die äquivalente Menge eines Prüfmaterials werden in 2  $cm^3$  Chlf. gelöst u. mit 1  $cm^3$  eines Gemisches aus 1 Vol. konz.  $H_2SO_4$  u. 9 Voll. Essigsäureanhydrid versetzt. Man schüttelt gut durch, läßt bei 12° 25 Min. im Dunkeln stehen u. mißt dann im PULFRICH-Photometer gegen Blindrk. aus, wobei man Filter S 47 verwendet u. von einer Eichkurve Gebrauch macht, falls kein Cholesterin zugegen ist. Andernfalls mißt man mit Filter S 61 u. verwendet eine Korrektur. — Vff. benutzen das Verf., um den „Isocholesterin“-Geh. (also das Gemisch der vier obigen Stoffe) quantitativ bei verschied. Schafrassen u. Haus- u. Wildtieren zu bestimmen. Bei Schafen ist der Geh. des Wollfettes so geringen Schwankungen unterworfen, daß das Verf. prakt. zu einer Best. von Wollfett in Kosmetika u. dgl. benutzt werden kann. Bei Ziege, Lama u. Kamel in geringen Mengen nachweisbar, fehlt es bei allen anderen geprüften Säugern, auch beim Menschen vollständig. (Bull. Soc. Chim. biol. 27. 419—24. Juli/Sept. 1945. Lyon, Fac. des sciences, Inst. de chim., Labor. de chim. biol.) DANNENBAUM. 7944

## XVIIIa. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck.

### Celluloid. Linoleum.

Holger Erdtman, Die phenolischen Inhaltsstoffe des Kiefernkernelholzes. 7. Mitt. Das Kernholz von *Pinus nigra* Arn., *Pinus montana* Mill., *Pinus Banksiana* Lamb. und *Pinus palustris* Mill. (6. vgl. C. 1944. II. 219; 8. vgl. C. 1945. I. 911.) Es wurden isoliert: a) aus *Pinus nigra*: Pinosylvin (I), I-Mono- u. I-Dimethyläther (1.3.5-Trinitrobenzolat, F. 117—118°, Misch-F. mit Pinosylvindimethyläther-Trinitrobenzolat 119—122°); b) aus *Pinus montana*: I-Monomethyläther u. Pinocembrin (II), F. 193—194° (Misch-F. mit II aus *Pinus Banksiana* 193—195°); c) aus *Pinus Banksiana*: II, I-Monomethyläther u. Pinobanksin (III); Name Vorschlag des Vf.), F. 172—174° (lange gelbliche Prismen aus Methanol),  $[\alpha]_D^{20} + 1,5^\circ$  (1%ig. in  $CH_3OH$ ); keine F.-Depression mit einer aus *Pinus strobus* extrahierten Substanz, F. 171—173°. II zeigte hier das höchste bisher beobachtete Drehungsvermögen  $[\alpha]_D - 45,5^\circ$  (in  $CH_3OH$ ); Acetylprod., F. 117—119°; Misch-F. mit 1.4.6-Acetoxychalcon 118—119°; mit  $CH_2N_2$ -Substanz vom F. 91—92°,  $[\alpha]_D^{20} + 1,5^\circ$ . Aus II mit  $CH_2N_2 \rightarrow$  III-Monomethyläther, F. 91—92°,  $[\alpha]_D - 52,7^\circ$  (in Chlf.), offenbar ident. mit Pinostrobin. III unterscheidet sich von II durch Bldg. eines schwerlös. N.-Salzes in starker  $Na_2CO_3$ -Lsg.; die Substanz ist methoxylfrei; empir. Formel  $C_{15}H_{12}O_5$ , d. h. sie enthält 1 O-Atom mehr als II; d) aus *Pinus palustris*: I-Dimethyläther (als Trinitrobenzolat), außerdem wahrscheinlich III u. eine Phenolfraction, die nach Behandeln mit Dimethylsulfat, Vakuumdest. u. Bromieren Dibrompinosylvindimethylätherdibromid ergab. (Svensk. kem. Tidskr. 56. 95—101. März 1944. Stockholm, Kgl. T. H., Inst. f. Cellulose- u. Holzchemie.)

E. LEHMANN. 7952

H. F. Lewis, F. E. Brauns, M. A. Buchanan und Ervin F. Kurth, Chemische Zusammensetzung der Rinde von Redwood (*Sequoia*). Bastfasern u. übrige Rindenteile wurden getrennt analysiert auf Cellulose, Lignin u. sonst. Bestandteile. Der sog. Ligninanteil ist nicht einheitlich, sondern zeigt Unterschiede in Löslichkeit, Methoxyl- u. Carboxylgehalt. Vor allem in den Rindenzellen ist in großer Menge ein

Phenolderiv. mit niedrigem Methoxylgeh. vorhanden. Weiterhin wurden gefunden Tannine, Phlobaphene u. ein Kohlenhydratgummi. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 759—64. Aug. 1944. Appleton, Wis., Inst. Pap. Ind.) WERGIN. 7952

**Arthur B. Anderson**, *Chemie von westlichen Kiefern. Nähere Analysen von Pinus ponderosa, P. monticola und P. lambertiana.* Die Analyseergebnisse von drei Kiefernarten des Westteiles von Nordamerika werden mitgeteilt. Kernholz u. Splint wurden gesondert untersucht. Auffallend ist der verhältnismäßig hohe Anteil an Extraktivstoffen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 662—63. Juli 1944. Portland, Oreg., Western Pine Ass. Res. Lab.) WERGIN. 7952

**Louis Klein, Henry Grinsfelder und S. D. Bailey**, *Vergleich von Methoden zur Veredelung von Holz.* Die physikal. u. techn. Eigg. von Hölzern werden untersucht, die nach drei Methoden veredelt wurden: 1. Holzimprägnierung u. Druck, 2. Filmverb. u. Druck, 3. Harzleimverb. u. Druck. Als Harz wurde Amberlite PR-50 u. PR-23 benutzt, als Film diente Tego 2. Durch Veränderung von Zeit, Druck u. Temp. kann die eine oder andere gewünschte Eig. gefördert werden. Mehrere gute Eigg. werden durch Filmverb. erhalten. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 252—56. März 1944. Philadelphia, Pa., Resinous Products and Chemical Co.) WERGIN. 7952

**Henry Grinsfelder und M. R. Collins**, *Sperrholzverleimung.* Zur Best. der Mindestabbindezeit für Sperrholzverleimungen wurde die Wärmepenetration bei Sperrholz verschied. Dicke zwischen erhitzten Platten ermittelt. Für ein best. Sperrholz wurde die Aushärtezeit gemessen u. nach dem Unterschied zwischen Platten- u. Leimschichttemp. korrigiert. Die Rk.-Geschwindigkeit des Harzes verdoppelt sich mit je 15,5° Temp.-Erhöhung. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 152—57. Febr. 1944. Philadelphia, Pa., Resinous Products & Chem. Co.) SCHEIFELE. 7952

**J. M. Vrydagh**, *Das Problem des holzerstörenden Lyctus brunneus.* Schwere Schäden an Limba-Holz (*Terminalia superba*) aus Belgisch-Kongo in Südafrika durch *Lyctus brunneus* veranlaßte zu einer ausführlichen Zusammenstellung des über diesen wichtigen Holzschädling u. seine Bekämpfung Bekanntgewordenen u. eigener Unterss. über die letztere. (Bull. agric. Congo belge 37. 88—126. März 1946.) THEDEN. 7952

**E. R. Speyer und W. J. Parr**, *Holzläuse.* Exakte Verss. zur Bekämpfung von Holzläusen durch direkte DDT-Behandlung bzw. Fütterung mit DDT-haltigen Ködern erbrachten den Beweis, daß DDT nur als Kontakt-, aber nicht als Fraßgift wirkt. (Exp. Res. Stat., Cheshunt, Herts, annu. Rep. 32. 51—52. 1946.) GRIMME. 7952

**R. G. Tritsmans**, *Cellulose und Celluloseverbindungen.* Vortrag. Cellulosevork., Gewinnung aus Holz; Kunstseide. Celluloseester, bes. Nitrat, Acetat, Eigg., Herst., Verwendung; -äther einschließlich Glykolat. Struktur der Cellulose, makromol. Charakter, Polymerisationsgrad; Kristallgitter. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 8. 75—94. April 1946.) V. DECHEND. 7954

**K. Lauer**, *Zur Kenntnis der Cellulosefasern.* 8. Mitt. *Über die Naßeigenschaften der Cellulosefasern.* (7. vgl. C. 1945. I. 1199.) Vf. zeigt, daß keine grundsätzlichen Unterschiede zwischen seinen (l. c.) entwickelten Vorstellungen u. denen von HERMANS (l. c.) bestehen. — Die seinerzeitigen Messungen der Festigkeit u. Bruchdehnung natürlicher u. künstlicher Cellulosefasern in organ. Fl. haben sich bei einer Nachprüfung als reproduzierbar erwiesen. — Auf Grund von Messungen der Sorptionswärme organ. Fl. an Cellulosefasern (Toluol, Essigsäure, Pyridin an Baumwolle u. Zellwolle) nimmt Vf. an, daß eine tatsächliche Bindung an Cellulose auch bei Bzl. usw. erfolgt, u. daß diese Bindung schon unter Berücksichtigung der Absolutwerte der Sorptionswärmen nicht an den Hydroxylgruppen der Cellulosen erfolgt. — Vf. glaubt in Übereinstimmung mit den von HERMANS entwickelten Modellen die Vorstellung von der anisotropen Gestalt des Cellulosemol. u. damit der Cellulosekristallite beibehalten zu können. Auch schließt er sich den Vorschlägen von HERMANS über den Reißvorgang u. die Ursache der unterschiedlichen relativen Naßfestigkeiten an. (Kolloid-Z. 109. 144—45. Dez. 1944. Breslau.) KANIG. 7954

**Otto Wurz**, *Zellstoffe aus Schälspänen des Fichtenreppelholzes.* Verss., die Schälspäne von Rinden- oder Reppelholz in Zellstoff zu verwandeln. Die Schälspäne enthalten, je nach Schälmaschine, neben viel Gutholz 15—18% Bast. Nach dem Sulfitverf., mit 3,4% SO<sub>2</sub> u. 1% CaO, aufgeschlossen, gaben Schälspäne einen Stoff von 6800 m Reißlänge u. 250 Doppelfalzungen. Bast allein gibt Stoffe, die schon nach



kurzer Zeit fetticht werden, aber nur eine Reislänge von 5200 m u. prakt. keine Falzfestigkeit haben. Anders ist es beim alkal. Aufschluß mit NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S usw. Hier erhält man aus Spänen zähe Stoffe von 7400 m Reißlänge u. 520 Doppelfaltungen. Bast gibt Stoffe mit 8000 m Reißlänge u. 900 Doppelfaltungen. Der alkal. Aufschluß ist somit vorzuziehen. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 1. 174—78. Dez. 1946. Gratkorn.) FRIEDEMANN. 7956

**Frank B. Rowley, Richard C. Jordan, Reuben M. Olson und Richard F. Huettl**, *Abfallanalyse einer Zellstoff-, Papier- und Isolierpappfabrik*. Unterss. der Univ. von Minnesota in Gemeinschaft mit der Minnesota u. Ontario Paper Comp. zur Feststellung der in der Fabrik für Zellstoff, Papier u. Bauplatten auftretenden Verluste. Es werden die einzelnen Verluste: Zellstoff, W., Gase usw., festgelegt. Anhang: Messung u. Analyse des Rückwassers (Verbesserung des TAPPI-Standards M 400 p-36). Es wird die Vol.-Messung beschrieben u. die Feststellung des Geh. an suspendierter, an fixierter u. flüchtiger Substanz u. an gelösten Stoffen. (Univ. Minnesota, Engng. Exp. Stat., Bull. 45. 1—55. 17/3. 1942.) FRIEDEMANN. 7956

**Irwin A. Pearl und Henry K. Benson**, *Katalytische Oxydation von Sulfitablauge durch Luftsauerstoff*. Der bei der Einleitung von Sulfitablauge in H<sub>2</sub>O entstehende O<sub>2</sub>-Bedarf kann in einen initialen chem. Bedarf, hervorgerufen durch das in der Ablauge enthaltene freie oder leichtgebundene SO<sub>2</sub>, u. in einen allmählichen biochem. Bedarf getrennt werden, bei dem die leichtoxydablen organ. Verb. oxydiert werden. Bei Einleiten der Ablauge in Meerwasser spielt nur der initiale O<sub>2</sub>-Bedarf eine Rolle. Die Ablauge läßt sich durch gasförmigen O<sub>2</sub> oder Luft nur in Ggw. von Katalysatoren teilweise oxydieren. Bessere Ergebnisse wurden durch Oxydation in Füllkörperkolonnen erzielt, doch waschen sich die Katalysatoren in der sauren Lsg. leicht aus. Gute Ergebnisse ergab die Oxydation mit Aktivkohle als Katalysator. Bei guter Belüftung der Kolonnen läßt die Wrkg. der Aktivkohle nicht nach u. die Ablauge kann vollständig oxydiert werden. Der Rk.-Mechanismus ist noch unklar, doch scheint die Kohle selektiv O<sub>2</sub> zu adsorbieren. Die Aktivkohle verhindert auch das Schäumen der Lösungen. Die Arbeitsbedingungen werden angegeben u. die Ergebnisse in Diagrammen wiedergegeben. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 436—38. April 1942. Seattle, Wash., Univ.) BRÜNING. 7962

**Irwin A. Pearl und Harry F. Lewis**, *Reduktion von Nitrobenzol mit Sulfitablauge*. Untersucht wurde die Red. von Nitrobenzol (I) mit Sulfitablauge (II) bei Ggw. von NaOH in W. bei n. u. erhöhtem Druck zwischen 100 u. 200°. Das Rk.-Prod. wurde durch Wasserdampfdest. aufgearbeitet u. bestand aus *Na-p-Azobenzolsulfonat* (III), *Azoxybenzol* (IV), *Azobenzol* (VIII) u. *Anilin* (V), aus II entstand *Vanillin* (VI) u. (desulfoniertes) *Lignin* (VII). Verwendet wurden konz. II des MITSCHERLICH-Prozesses bzw. einer Schnellkochung von Weichholz, Rottannen- bzw. Pappelholz. Bei Ablaugen aus Hartholz wurde neben IV auch *Syringaldehyd* erhalten, jedoch viel weniger als CREIGHTON u. Mitarbeiter (C. 1942. I. 2528) gefunden haben. Variationen in der Zugabe der Reaktanten hatten nur wenig Einfl. auf den Verlauf der Umsetzung. Verminderung der [NaOH] ergab eine Erhöhung der Bldg. von I, die Ausbeute an III u. VI sanken jedoch entsprechend. Gleichzeitige Vermehrung der Konz. an I u. NaOH hatte entgegengesetzte Wrkg., vor allem nahm die Bldg. von IV zu (maximale Ausbeute 67,5%). Diese Bedingungen sind für die Herst. eines Gemisches von III u. IV zwecks Darst. von Benzidin günstig. Verdünnung des Syst. ohne Veränderung der Mol.-Verhältnisse führte zu gesteigerter Bldg. von III, bes. bei Temp. über 160°. Die von SCHULZ (A. P. 2187366; C. 1940. I. 3707) angegebene Ausbeute von 80% an VIII konnte nicht erhalten werden, unter gleichen Bedingungen entstanden nur 15,6% III. Die maximal erzielte VIII-Ausbeute betrug 65% (bei 160°). Bei n. Druck nahm die V-Ausbeute mit der Zeit zu, während die von IV ein Maximum (nach 10 Std.) durchlief. Die Bldg. von III u. VI nimmt nur geringfügig mit der Zeit zu. Z. T. fiel die Konz. an V auch während der Rk. wieder, woraus auf eine Kondensation des V mit einer anderen Verb. geschlossen wird. Mit steigender Temp. nimmt das Ausmaß der Red. zu (Maximum bei 180°). Hauptprodd. sind bei n. Druck IV, bei 160° VIII; die Umwandlung von IV in VIII nimmt mit steigender Temp. zu, über 160° steigt die Bldg. von V auf Kosten von VIII. Über 180° nimmt die Bldg. von VIII sehr stark ab. Bei Ersatz von NaOH durch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entstand nur wenig V, aber kein VI, offenbar ist starkes Alkali zur Spaltung der Ligninverb. in II unbedingt notwendig. Bei Durchführung des Prozesses in einer halbtchn. Versuchsanlage wurden längere Rk.-Zeiten als bei Laborvers. benötigt, die Ausbeuten waren jedoch besser. Verwendung des VII als reduzierendes Agens an Stelle von II führte nur bei er-

höhtem Druck zum Erfolg, die Ausbeuten an VI waren allerdings geringer. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 664—69. Juli 1944. Appleton, Wis., Inst. of Paper Chem.)  
GNAUCK. 7966

**E. L. Ritman**, *Die Behandlung von Pflanzenstoffen mit Wasser und sauren wässerigen Lösungen*. Übersicht über die Fortschritte der Holzverzuckerung u. die Anwendung der erhaltenen Produkte. — 90 Schrifttumshinweise. (Chem. pharmac. Technik 2. 73—76. 15/12. 95—97. 30/12. 1946. Groningen, Nederl. Proefstat. voor Strooverwerking.)  
WESLY. 7968

**D. R. Dhingra und Subrata Dutta**, *Untersuchungen an alkohollöslichen Nitrocellulosen*. Die Methoden zur Herst. von alkohollöslichen Nitrocellulosen (I) werden beschrieben. Danach versetzt man z. B. 3 g Baumwolle mit einem Nitrierungsgemisch, bestehend aus 50 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (D. 1,4), 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,8) u. 25 bis 30 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O u. läßt 30—45 Min. bei 35—40° stehen. Dann saugt man das Nitrierungsgemisch ab, wäscht in fließendem W. u. entfernt durch kurzes Kochen in W. die restliche Säure. Danach wird in 40—50° warmer Luft getrocknet. Die so hergestellten I zeigen gute Alkohollöslichkeit u. geben einen guten, festen Film. Die besten Ergebnisse erhält man, wenn man dem Nitrierungsgemisch nur 25 cm<sup>3</sup> W. zusetzt u. 30 Min. bei 40° nitriert. Weitere Verss. haben gezeigt, daß Methylalkohol ein besseres Lösungsm. als A. darstellt. So lösen sich I von einem N-Geh. zwischen 8,5—11% glatt in Methylalkohol, während für A. der günstigste Bereich zwischen 9,5—10,5% N liegt. Dafür sind aber die Filme aus A.-Lsg. besser. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 9. 45—52. 1946. Delhi, Univ., Dep. of Chem.)  
H. G. FRÖHLICH. 7970

**G. F. Davidson**, *Das Ausmaß der Eigenschaftsänderungen bei Baumwollcellulose bei langer Säureeinwirkung*. Bei der Behandlung von Baumwollcellulose mit HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Bedingungen, daß keine Auflösung erfolgt, tritt anfänglich eine fortschreitende Änderung der Eigg. entsprechend der Hydrolyse eines kleinen Teiles der Glykosidbindungen ein; bei länger dauernder Einw. tritt offenbar nur noch wenig Veränderung ein. Genaue Messungen ergaben jedoch, daß der eintretende Gewichtsverlust der Cellulose (I) auf einer weiteren sehr langsam fortschreitenden Hydrolyse beruht, die aber die Eigg. der I nicht mehr ändert. Merzerisierte I wird schneller hydrolysiert u. die Eigg. der entstehenden Hydrocellulose (II) erreichen eine Konstanz erst bei Werten, die sichtlich ein größeres Ausmaß an hydrolyt. Abbau, als dies bei nichtmerzerisierter I der Fall ist, anzeigen; diese Tatsache muß der Anwesenheit eines größeren amorphen Anteils zugeschrieben werden. In gewisser Beziehung läuft die heterogene Säurehydrolyse in ähnlicher Weise wie der oxydative Abbau der I mit verd. Chromsäure ab; wenn der Oxydationsgrad aber sehr hoch ist, zeigt sich gegenüber den entstandenen, alkaliempfindlichen Oxycellulosen (vgl. C. 1943. II. 689) bei den säurehydrolyt. erzeugten II ein erheblicher Kontrast. Mit heißen, verdünnten Alkalien kann bei gepulverter II allerdings ein Verlust bis 50% eintreten (vgl. auch J. Textile Inst. 25. [1934.] T 174 u. C. 1937. I. 1596). (J. Textile Inst. 34. T 87—T 96. Okt. 1943. Brit. Cotton Ind. Res. Assoc.)  
WITTELSBACH. 7970

**John C. Bletzinger**, *Der Einfluß der Acetylierung auf die wasserbindenden Eigenschaften der Cellulose. Holzsplit*. Während Baumwolle mit zunehmender Acetylierung bessere physikal. Eigg. bekommt, liegt bei Fasercellulose aus Holzsplit das Maximum der Festigkeit u. Hydrophobie bei 6% Acetatgehalt. Das für die Papierbdg. notwendige hohe Hydratisierungsvermögen nativer, in Ggw. von W. geschlagener Cellulose (I) nimmt mit zunehmender Acetylierung ab. Die Wasser- u. Tintenfestigkeit von I mit sehr hohem Acetatgeh. läßt sich für Papiere ausnutzen, wenn das acetylierte Ausgangsmaterial an Stelle von W. in Ggw. von Aceton geschlagen wird. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 474—80. April 1943. Eau Claire, Wis., Sterling Pulp and Paper Co.)  
SPEYER. 7970

**Thomas S. Gardner und C. B. Purves**, *Die Verteilung der Acetylgruppen in einem technischen acetonlöslichen Celluloseacetat*. Vff. benutzen die Eig. der p-Toluolsulfonsäureester (Tosylester), von Kohlenhydraten durch Erhitzen in einem geeigneten Lösungsm. mit NaJ in Jodide übergeführt zu werden, wenn es sich um prim. Alkoholgruppen handelt. Sie konnten durch analyt. Verfolgung der Tosylierung u. nachträgliche Ermittlung der Tosylgruppen, die sich durch J ersetzen lassen, nachweisen, daß in einem techn. Celluloseacetat, das 39,7% Acetyl hatte, neben den 2,44 Molen Acetyl noch 0,198 Mol prim. Hydroxylgruppen vorhanden sind (also in der 6-Stellung des Glucoseresestes). Die restlichen Hydroxylgruppen sind sek. Natur u. verteilt sich, wie sich aus der mathemat. Behandlung mittels einer



Rk.-Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung für die Tosylierung ergibt, so, daß auf die 2-Stellung 0,193 Mol u. auf die 3-Stellung 0,223 Mol entfallen (in Analogie zur äthylierten Cellulose). Die Tosylierungsgeschwindigkeiten verhielten sich zueinander wie 23,4 für die OH-Gruppen der 6-Stellung zu 2,16 für die OH-Gruppen in der 2-Stellung zu 0,106 in der 3-Stellung. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1539—42. Juli 1942. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) MÖHRING. 7970

**Thomas S. Gardner**, *Einführung von Stickstoff in Form von Aminogruppen in Celluloseacetate*. Vf. berichtet über Verss. zur Darst. gemischter Celluloseester mit dem Ziel der Einführung von N (als Aminogruppe) in das Molekül. Es zeigt sich, daß sich über in Dioxan gelöste Acetatcellulose mit N-Acetylaminosäuren (Chlor-essigsäureanhydrid u. Mg-Perchlorat als Reaktionsbeschleuniger u. Katalysator) die gemischten Ester des Glykokolls, des dl- $\alpha$ -Alanins, des  $\beta$ -Alanins, der  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure, der d-Glutaminsäure u. der p-Aminobenzoesäure darstellen lassen. Die erhaltenen Prodd. werden beschrieben u. untersucht (Löslichkeit, Färbbarkeit). (J. Polymer Sci. 1. 121—26. März 1946. Kingsport, Tenn., Tenn. Eastman Corp.) ANIKA. 7970

**Henry A. Rutherford, Francis W. Minor, Albert R. Martin und Milton Harris**, *Die Oxydation der Cellulose. Die Reaktion der Cellulose mit Perjodsäure*. Die Einw. von Perjodsäure auf Cellulose (0,025 n HJO<sub>4</sub>-Lsg. bei 25°, Flotte 1:50) bewirkt zuerst eine Oxydation der sek. Hydroxylgruppen (C-Atom 2 u. 3) zu Aldehydgruppen u. führt erst dann zu einer Spaltung der C-C-Bindung zwischen den C-Atomen 2 u. 3. Pro Glucoseeinheit wird hierzu ein Mol. HJO<sub>4</sub> benötigt. Die so erhaltenen Aldehydgruppen lassen sich leicht zu Carboxylgruppen weiter oxydieren. Vor dem Oxydieren der mit HJO<sub>4</sub> behandelten Cellulose ist diese bes. gegenüber Alkalien empfindlich, was auf dem Geh. an Aldehydgruppen beruht, da nach Umwandlung der Aldehyd- in Carboxylgruppen die Alkaliempfindlichkeit völlig verloren geht. Der experimentelle Teil sowie die Ergebnisse sind ausführlich beschrieben. (J. Res. nat. Bur. Standards 29. 131—40. Aug. 1942.) H. G. FRÖHLICH. 7970

**Mladen Krajinović**, *Bestimmung der Konstitution von oxydierten Cellulosen*. Entspricht inhaltlich der C. 1947. 416 ref. Arbeit von MATIJA u. MLADEN KRAJTSCHINOWITSCH. (Arhiv Kemiju [Arch. Chim.] 18. 44—65. 1946.) ULMANN. 7970

**Robert C. Gray**, *Die optische Anisotropie von Cellulosefilm*. Besprochen werden Viscosefilme, wie sie unter den Namen *Cellophane, Diophane, Rayophane, Sidac* u. *Viscacele* im Handel sind. Die Dicke der Filme beträgt rund 0,9, 1,2 u. 1,6 Tausendstel Zoll. Die Doppelbrechung rührt vermutlich von dem Unterschiede zwischen der totalen Kettenmoll.-Komponente in der Maschinenrichtung u. quer dazu her. Von Einfl. sind: die Alterung der Alkalicellulose u. die Reifung des Xanthats mit ihrem Einfl. auf Viscosität u. Mol.-Struktur, der Druck beim Austreten aus dem Schlitz, der Zug, der auf den koagulierten Film ausgeübt wird u. die transversalen Kräfte, die den Film an der freien Kontraktion hindern. Auch Kunstseidefaser ist opt. anisotrop; es scheint dies mit der Anordnung der Kettenmoll. in der Faserrichtung zusammen zu hängen. Die Doppelbrechung der Filme ist schon von FABRY [1924] beobachtet worden; sie wird mit den Indices 1,5446 u. 1,5310 angegeben. Die Doppelbrechung wurde mit Hilfe eines „Polaroids“ gemessen, sie schwankte in Übereinstimmung mit der Wellenlänge. In einem gut gegossenen Film ist die Doppelbrechung geringer als an den Kanten; es hängt dies mit den Kräften zusammen, die in der Querrichtung auf den Film bei seiner Kontraktion einwirken. Ungleichmäßigkeiten entstehen durch Fehler bei der Fabrikation des Films, z. B. Falten. Streuungen der Dispersion in der Maschinenrichtung rühren von ungleichmäßigem Zug bei der Herst. her. Mit zunehmender Reißfestigkeit in der Maschinen- bzw. der Querrichtung steigt auch die Doppelbrechung. Durch Streckung der Maschinenrichtung kann die Doppelbrechung um 50% verstärkt werden. Streckung in der Querrichtung verringert sie bis 0, ja bis zu minus. Weichmacher u. Wassergeh. wirken nicht merklich auf die Doppelbrechung ein. Von der Doppelbrechung der Cellulosefilme kann man Gebrauch machen, indem man sie als Viertel- oder Halbwellenblätter für polarisiertes Licht benutzt. Wird ein Cellulosefilm gefärbt, so bleibt er doppelbrechend, wird aber dichroitisch wie natürl. Turmalin. Am stärksten tritt der Dichroismus bei Mauve- u. Schokoladefönen auf. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 241—45. Aug. 1944. Glasgow, Univ., Dep. of Applied Physics.) FRIEDEMANN. 7970

**C. R. Oswin**, *Die Kinetik der Lebensdauer von Verpackungsmaterialien*. 2. Mitt. *Der Temperaturfaktor*. (1. vgl. J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. [1945.] 67.) Die Beständigkeit von gewissen cellulosehaltigen Verpackungsmaterialien

gegen Durchschlag von Feuchtigkeit ist dem Quadrat des Sättigungsdruckes von W. bei der Temp. der Messung umgekehrt proportional. Auf Grund dieses Gesetzes entwickelte Vf. eine „Lebensdauer-Halbwertszeit“-Formel, die zur Beurteilung der Eignung hygroskop. Verpackungsmaterialien herangezogen werden kann. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 224—25. Aug. 1945. Bridgewater, Somerset, British Cellophane Ltd.) GERHARD GÜNTHER. 7970

**C. R. Oswin**, *Die Kinetik der Lebensdauer von Verpackungsmaterialien*. 3. Mitt. *Wärmeabhängigkeit*. (2. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an frühere Arbeiten (vgl. z. B. C. 1943. II. 2224.) bringt Vf. Berechnungen über die Lebensdauer von wasserdampf-festen Verpackungen aus flexiblen Umhüllungen, die wärmeempfindliche Gegenstände enthalten. Die aufgestellten Gleichungen sollen aber den prakt. Anforderungen noch nicht gerecht werden. Absorptions- u. Desorptionsgleichungen mit Ableitungen im Original. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 419—20. Dez. 1946.) K. O. MÜLLER. 7970

**J. van Julsingha**, *Die Herstellung besonderer Papier- und Pappsorten aus Stroh*. Eingehende Beschreibung der Papier- u. Pappherst.: Zerkleinerung des Strohs zu Häcksel, mehrstd. Kochen des Häcksel mit NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> oder Ca(OH)<sub>2</sub> bei 3—5 at, Mahlen des aufgeschlossenen Gutes in Kollergängen, Verdünnen mit W., Bearbeitung im Mahlholänder u. Verarbeitung zu Papier oder Pappe. (Polytechn. Weekbl. 37. 301—03. 1/12. 1943.) WESLEY. 7974

**Alfred F. Schmutzler und Donald F. Othmer**, *Sojabohnenprotein dispersionen als Druckfarbenbindemittel*. Koll. Dispersionen von Sojaprotein (I) in Polyalkoholen unter Zusatz von Dispergiermitteln werden in 3 Stufen erzeugt: (1) mechan. Suspension bis zu ca. 70°, (2) Bldg. eines halbfesten Gels bei 70—125° durch das Dispergiermittel, (3) Umwandlung des Gels in eine Fl. bei 125—135°, evtl. durch Marceerierung bei 125°. 20%ig. Dispersionen eignen sich für Pigmente mit hohem Ölbedarf, 30%ig. für solche mit geringem Ölbedarf (Chromgelb, Cadmiumrot). Die Druckfarben wirken matt nach Trocknung durch Dampfeinwirkung. Blotalbumin, Casein u. alkaliextrahiertes Maisprotein sind in Diäthylenglykol leichter dispergierbar als Sojaprotein. — 16 Literaturzitate. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 1196—1202. Nov. 1943. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.) SCHEIFELE. 7990

**Alfred F. Schmutzler und Donald F. Othmer**, *Druckfarben mit kolloidalen Dispersionen von Sojabohnenprotein*. (Vgl. vorst. Ref.) Beste Druckfarbenbindemittel werden erzielt bei Umsetzung einer optimalen Menge Paraformaldehyd mit dem in Diäthylenglykol dispergierten Sojaprotein. Je nach der Art der Dispersion liegt die optimale Menge zwischen 4,5 u. 5 g Paraformaldehyd auf 100 g 20%ig. Dispersion. Die Dispersionen dürften auch für Spezial-Anstrichfarben, Papierleimung u. Kunstfasern geeignet sein. Mit Aldehyd behandeltes Soja- u. Maisprotein bewirken eine Verflüssigung von Casein-Formaldehyd-Gelen. Gegebenenfalls müssen auch niedriger siedende Alkohole (Äthylenglykol) verwendet werden. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 847—50. 11/9. 1944.) SCHEIFELE. 7990

**John B. Mellecker und Merle W. Baker**, *Erwarteter Nutzeffekt einer Schutzbehandlung in Mühlenbauwerken. Eine Laboratoriumsvergleichsmethode*. Es wird über eine Laboratoriumsmeth. zur Prüfung von Holzschutzmitteln berichtet. Die Verss. erfolgten an Stücken Splintholz von Pinus ponderosa, die stellenweise mit Anstrichen wie Lithophone, ZnO, PbSO<sub>4</sub>, Ti-Mg-Pigment in Öl versehen wurden. Nach Behandlung mit Lsgg. von 2-Chlor-o-phenylphenol (I), Pentachlorphenol (II) oder ihrer Mischungen mit Tetrachlorphenol u. symm. Trichlorphenol in Mineralöl (Mineralspirits) u. Diacetonalkohol folgte eine Beimpfung durch Besprühen mit einer wss. Suspension von Sporen des blau färbenden Pilzes *Homocidium gelatinosum*. Dann wurde nach Durchlaufen eines Kondensationscyclus zur Erzielung einer bestimmten Anfeuchtung durch Kühlen im Eisschrank u. folgendes Anwärmen im Wasserbad längere Zeit bebrütet u. die Mycelentw. mkr. verfolgt. Kombinationen der Schutzmittel scheinen wirksamer zu sein als I oder II allein. Der Zusatz eines wasserabstoßenden Stoffes zu I erhöht den Giftwert von I gegen den blau färbenden Pilz. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 305—08. 15/4. 1942. Arlington, Va. u. Clinton, Iowa, Curtis Companies Inc.) PH. FRESSENIUS. 8004

**R. S. Hatch**, *Cupriäthylendiamin als Lösungsmittel für genaue Bestimmungen der Celluloseviscosität*. Die A.C.S.-Standardmeth. zur Best. der Celluloseviscosität wird durch Einführung von Cupriäthylendiamin (I) als neues Lösungsm. modifiziert. I-Reagens wird hergestellt aus CuSO<sub>4</sub> über bas. CuSO<sub>4</sub> (NH<sub>3</sub>-Fällung), Cu(OH)<sub>2</sub> (folgende Behandlung mit NaOH), Auflösung des Cu(OH)<sub>2</sub>-Breis unter N<sub>2</sub> in Äthylen-



diamin u. Verd. mit W. auf 1 bzw. 0,167 Molarität. Gehaltsbest. jodometrisch. Die Viskosität wird ausgedrückt in Fallsek. für die Standardglaskugel über 20 cm. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 104—07. 17/2. 1944. Longview, Wash., Weyerhaeuser Timber Co.) PH. FRESENIUS. 8006

**Charles J. Barton und Arthur J. Prutton**, *Photometrische Methode zur Bestimmung von Hemicellulose*. Vff. beschreiben eine (spektro)photometr. Modifikation der Chromschwefelsäuremeth. (vgl. JÄGER, Chemiker-Ztg. 56. [1932.] 570) zur raschen Serienbest. von *Hemicellulose* (I) in den Tauchlaugen bei der Viscosefabrikation. — Ausführung der Best.: Man versetzt eine 25 ml-Probe der 0—0,12 % I enthaltenden Lauge (bei höheren I- oder NaOH-Konz. werden entsprechend kleinere Proben mit NaOH bzw. W. so auf 25 ml verd., daß die I-Konz. diesen Bereich erreicht u. die NaOH-Konz. etwa gleich derjenigen in der Eichlg. wird) mit 5 ml 1 n K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lsg. u. 25 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kocht 30 Sek., kühlt (Endvol. 49 ± 1 ml) u. bestimmt die Absorption bei 600 m $\mu$  bzw. mit einem Rotfilter. 1 ml 1 n K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lsg.  $\pm$  0,00675 g I (als Glucose). — Bei hohen I-Konz. kann man auch 5 ml-Proben mit 25 ml 1 n K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lsg. u. 25 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzen u. nach dem Erhitzen auf 250 ml auffüllen. — Fehlergrenze bei Serienanalysen  $< \pm 1,5$  % (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 429—30. Juli 1944. Cleveland, Ohio, Ind. Rayon Corp.) PRCHAL. 8006

**Richard O. Rowe, C. C. Furnas und Harding Bliss**, *Eine Jodzähl-Methode für Tallol*. Einige übliche Methoden der JZ.-Best. werden in ihrer Anwendbarkeit auf rohes Tallöl diskutiert. Als am besten geeignetes Verf. wird vorgeschlagen, Pyridinsulfatdibromid in Eisessig (ca. 0,1 n bezogen auf Brom) in Ggw. von Hg (II)-Acetat als Katalysator zu verwenden. Die Abhängigkeit der ermittelten JZ. von der Einw.-Dauer, der Katalysatormenge u. vom Überschuß des Reagens wurden untersucht. Als günstigste Bedingungen zur Erzielung reproduzierbarer u. konstanter Werte wurden gefunden: Anwendung eines mindestens 50 %ig. Überschusses an Reagens u. eine Rk.-Zeit von wenigstens 16 Std. bei 27° im Dunkeln. Das Verf. wird auch zur Anwendung auf andere stark ungesätt. Systeme vorgeschlagen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 371—74. 21/6. 1944. New Haven, Conn., Yale Univ., Dep. of Chem. Engineering.) PAVEL. 8006

**Jerome F. Saeman, Elwin E. Harris und Albert A. Kline**, *Die Analyse von Holzzucker*. Nähere Angaben über Erfahrungen bei 2 Methoden zur Best. reduzierender Zucker: Die elektrometr. Titration u. die Mikrometh. von SHAEFFER u. SOMOGYI (C. 1933. II. 1901). (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 95—99. Febr. 1945. Madison, Wis., U. S. Dep. of Agric., Forest Prod. Labor.) ULMANN. 8006

**Carl J. Malm und Leo J. Tanghe**, *Bestimmung kleiner Mengen gebundenen Schwefels*. In Celluloseestern werden kleine S-Gehh. best. durch Kochen einer 13,7 g-Einwaage mit 60 ml konz. HNO<sub>3</sub> unter Rückfluß über Nacht, Abdest. bis auf 2—3 ml, Zusatz von 5 g KNO<sub>3</sub> u. 10 ml HNO<sub>3</sub>, 4 Std. Kochen, Abdampfen u. Schmelzen (darf nicht dunkel werden), Lösen in 20 ml konz. HCl, Abdampfen, Lösen in 100 ml W., Filtrieren, Auswaschen, Füllen mit BaCl<sub>2</sub> (heiß über Nacht stehen) u. wägen als BaSO<sub>4</sub> (Mikro; Blindwert abziehen). — Als SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> vorliegender S läßt sich durch Waschen oder Füllen des Celluloseesters aus Acetonlsg. mit 0,1 %ig. HCl entfernen. Trocknen des feuchten Prod. vor dem Waschen mit 0,1 %ig. HCl vermindert die Menge des gebundenen S. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 940—42. 15/12. 1942. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.) BLUMRICH. 8008

**Carroll L. Hoffpauir und John D. Guthrie**, *Bestimmung kleiner Mengen Sulfat in Cellulosenitrat und anderen Celluloseestern*. Sulfat (I) wird in Celluloseestern nach Anschluß der 0,4—1,2 mg I enthaltenden Einwaage mit konz. HNO<sub>3</sub> u. anschließend 60 %ig. HClO<sub>4</sub> durch Zusatz von BaCrO<sub>4</sub> gefällt, dessen Überschuß nach Alkalisieren mit NH<sub>3</sub> zusammen mit BaSO<sub>4</sub> abzentrifugiert wird. Nach Ansäuern wird die I äquivalente Menge H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> jodometr. bestimmt. Das Verf. stellt eine Modifikation der von MORGULIS u. HEMPHILL [1932] beschriebenen Meth. dar. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 391—92. 21/6. 1944. New Orleans, La., Southern Reg. Res. Lab.) PH. FRESENIUS. 8008

**Carl J. Malm, Leo B. Genung, Robert F. Williams jr. und Mary Alice Pile**, *Analyse von Cellulose-Derivaten. Gesamt-Acylbestimmung in organischen Celluloseestern durch Verseifung in Lösung*. (Vgl. C. 1946. II. 1308; vgl. auch Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. [1942.] 935.) Die neue Meth. ermöglicht Verseifung organ. Cellulose(I)-ester zur Gesamtacylbest. mit erhöhter Genauigkeit ( $\pm 0,10$ — $\pm 0,20$  %), verkürzter Verseifungsdauer u. besser erkennbarem Endpunkt. — Die 2 Std. bei

100—110° getrockneten Proben wägt man nach dem Abkühlen in 250 ml-Schliff-erlenmeyerkolben ein. 1. I-Acetat mit 15—30% Acetyl: Man löst 1 g in 50 ml im Wasser-Pyridin-Aceton-Gemisch 2:1:1 Vol.-Teile bei geringerem, im 1:1:1-Gemisch bei höherem Acetylgeh. u. versetzt mit 70 ml W. sowie 30 ml 0,5 n-Lauge. Hierbei schüttelt man kräftig, bis ein temporärer Nd. auftritt. Man fügt 15 ml Lauge oder so viel zu, bis ein Nd. entstanden ist. Das Schütteln setzt man bis zur Trübung der Lsg. fort, gibt den auf 30 ml fehlenden Laugenrest zu, verschließt den Kolben u. beläßt bei Raumtemp. 6 oder mehr Stunden. — 2. I-Acetate mit 30—48% Acetylgeh. (meist I-Acetatpropionat resp. -butyrate): 0,5 g in 50 ml Pyridin-Aceton (1:1 Vol.-Teile) gelöst, mit 20 ml W. u. 10 ml 0,5 n-Lauge unter Rühren bis zu Trübung versetzt, dann 50 ml W. u. 20 ml Lauge zugefügt. Man verseift 6 oder mehr Std. bei Raumtemperatur. — 3. I-Propionate, -butyrate, -acetatpropionate oder -acetatbutyrate mit 30—45% Propionyl- oder Butyrylgeh., sehr stabil gegen W.; 0,5 g gelöst in 100 ml Pyridin-CH<sub>3</sub>OH-Gemisch 1:1. Man fügt 10 ml methanol. 0,5 n Lauge langsam unter Rühren bis zur Trübung zu, dann 20 ml W. sowie 20 ml Lauge u. beläßt 6 Std. oder über Nacht zur Verseifung. — 4. I-Propionate, -butyrate u. gemischte Ester mit mehr als 45% Propionyl- oder Butyrylgeh.: 0,5 g in 100 ml Pyridin-CH<sub>3</sub>OH 1:1 gelöst, 30 ml methanol. 0,5 n Lauge langsam unter Rühren zugefügt, dann ebenso 20 ml W. bis zur Trübung, über Nacht zur völligen Verseifung belassen. — Blindverss. sind mit den jeweiligen Lösungsm.-Gemischen durchzuführen. Scheinbarer Acetylgeh. in %-HCl-Normalität · 4,3 · (HCl-Blindverbr. — HCl-Verbrauch)/Einwaage. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 501 bis 504. 19/8. 1944. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.) FREYTAG. 8008

F. B. Cramer, T. S. Gardner und C. B. Purves, *Bestimmung flüchtiger Acylgruppen in Celluloseestern*. Zur Best. flüchtiger Acylgruppen in Celluloseestern werden diese durch Umesterung in CH<sub>3</sub>OH mit CH<sub>3</sub>ONa u. mit p-Toluolsulfonsäure als Katalysatoren in die Methylester übergeführt; letztere werden abdest., in überschüssigem wss. Alkali aufgefangen, verseift u. nach Abdest. des überschüssigen CH<sub>3</sub>OH wird die wss. Lsg. titriert. Ausführung: 0,3—0,4 g fein verteilte, über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 60° im Vakuum getrocknete Probe wird in 50 ml CH<sub>3</sub>OH mit 10 ml methanol. 0,1 n CH<sub>3</sub>ONa 3 Std. zum gelinden Sieden erhitzt. Dann gibt man 3 ml eines gleichteiligen Gemisches aus p-Toluolsulfonsäurehydrat + W. hinzu, dest. den Methylester in vorgelegte wss. 0,2 n NaOH (genau 25 ml) bis noch 15 ml Dest.-Rückstand verbleiben u. läßt unter Zutropfen von 80 ml CH<sub>3</sub>OH weiter destillieren. Durch 1std. gelindes Erhitzen wird der Methylester verseift, das überschüssige CH<sub>3</sub>OH wird abdest. u. die verbleibende wss. alkal. Lsg. wird mit wss. 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegen Phenolphthalein titriert. Eine geeignete App. (Abb.) ist beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 319—20. 15/5. 1943. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) K. F. MÜLLER. 8008

H. Lambot, *Eine Anwendung der Mikroradiographie: die Bestimmung der Beschleunigungsmittel in Papier*. An Hand einer Reihe von Beispielen (Mikrophotographien) wird die Brauchbarkeit der mikroradiograph. Meth. zur Unters. von Papieren nachgewiesen. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 15. 473—76. Nov. 1946. Liège, Univ., Labor. d'Applications des Rayons X.) GOTTFRIED. 8010

## XVIIIb. Textilfasern.

D. H. Powers, *Die Wirkung von synthetischen Harzen auf Cellulose- und Proteinfasern*. Die Wrkg. von Harnstoff-, Phenol- u. Melamin-CH<sub>2</sub>O-Harzen auf die Schrumpf- u. Festigkeitseigg. von Baumwolle sowie der Einfl. verschied. (Methylolharnstoff u. -melamin-) Harzkonz. auf die Festigkeits-, Schrumpf-, Färbeseigg. u. Feuchtigkeitsaufnahme von Baumwolle, Reyon u. Wolle. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 188—93. Febr. 1945. Everett, Mass., Monsanto Chem. Co.)

SCHÖNMAN. 8028

Carroll A. Hochwalt, J. H. Lum, J. E. Malowan und C. P. Dyer, *Die Alkyl-ester der Phosphorsäure*. Von industriellem Interesse sind Mischungen von Mono- u. Dialkylhydrogenphosphaten. Bei diesen ist H durch eine große Anzahl von verschied. bas. Gruppen ersetzt, welche Na, K, NH<sub>4</sub> oder Aminogruppen enthalten. Für derartige Phosphate werden die Löslichkeiten bei 20°, DD., p<sub>H</sub>-Werte, Farbe, Gefrierpunkte, Viscositäten, Leitfähigkeiten von Lsgg. sowie ihr korrosives Verh. Metallen gegenüber angegeben. Die Eigg. konz. wss. Lsgg. der Alkylphosphate erhöhen ihre industrielle Verwendbarkeit als Hilfsmittel beim Verspinnen von Textil-



fasern u. für die Flammprüfungen bei Textilien u. Papier. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 20—25. Jan. 1942. Dayton, Ohio, Monsanto Chem. Co., Central Res. Dep. und Everett, Mass., Monsanto Chem. Co., Merimac Div.)

V. SCHIESZL. 8030

**Eugène Simon**, *Kautschuk in Verbindung mit Textilien*. Die an sich bekannten Verwendungsarten von Kautschuk in Verb. mit Textilien werden im einzelnen durchgesprochen. Es werden die Qualitätsansprüche an die Textilien erörtert u. die notwendigen Vorbehandlungen vor der Vereinigung mit Kautschuk. Bes. die Vor- u. Nachteile der Baumwolle, der Kunstseide u. der Nylonfaser werden aufgezählt. Im einzelnen wird dann die Fabrikation der Reifen, Treibriemen, Förderbänder u. sonstigen kautschukierten Textilien beschrieben, wobei die Frage der Haftfestigkeit des Kautschuks am Gewebe im Vordergrund steht. (Rev. gén. Caoutchouc 22. 6—10. Jan. 1945.)

OVERBECK. 8036

**Eugène Simon**, *Mit Latex imprägnierte Gewebe*. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden die wichtigsten modernen Verff. zur Imprägnierung von Geweben mit Latex besprochen u. die kolloidchem. Gründe für das bessere Eindringen organ. Lsgg. in die Gewebe erläutert. Die sich hieraus ergebende Anwendung von Stabilisatoren u. Netzmitteln u. die Änderung des pH-Wertes bis zur Umladung der Kautschukmilch sowie die Anwendung von kation. Seifen wie z. B. *Dodecyltrimethylammoniumchlorid* u. *Cetylpyridiniumbromid* u. das Arbeiten im isoelekt. Punkt (Kolok-Verf.) werden anschließend beschrieben. (Rev. gén. Caoutchouc 22. 95—97. Mai 1945.)

OVERBECK. 8036

**V. S. Ramanathan**, *Der Einfluß von Blei- und Mangantrocknern auf die Reißfestigkeit von Geweben*. Die Trockner wurden aus Pb-Acetat bzw.  $MnCl_2$  u. Linolsäure hergestellt u. in KW-stofflösungsm. gelöst, so auf Cambrie aufgetragen, das 0,5, 1 u. 2% vom Gewicht des Gewebes aufgebracht war. Der Zweck der Behandlung mit den Linoleaten des Pb u. Mn ist, die Stoffe gasundurchlässig zu machen. Das imprägnierte Gewebe wurde 90 Std. einer künstlichen Alterung bei 70° u. 100% relativer Feuchtigkeit unterworfen. Es zeigte sich, daß in allen Fällen keine Verminderung der Festigkeit eintritt. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 7. 133—36. 1944. Bombay, Labor. of the Inspectorate of Textiles.)

FRIEDEMANN. 8036

**Paul B. Marsh, Glenn A. Greathouse, Katharina Bollenbacher und Mary L. Butler**, *Kupferseifen auf Geweben als Mittel zur Erzeugung von Fäulnisfestigkeit*. Fäulnis u. Verschimmelung ausgesetzte Baumwollgewebe, wie Sandsäcke, Zeltbahnen u. ä. werden häufig mit Cu-Seifen imprägniert. Die relative Fäulnisfestigkeit von Geweben mit Cu-Seifen verschied. Säurereste wurde mit Hilfe folgender Tests ermittelt: a) einem genormten „Vergrabungstest“; b) Impfungstests in bes. Nährlsgg. mit *Chaetonium globosum* (Cellulosezerstörer), *Metharrizium*, *Aspergillus niger* u. *Penicillium*. Hierbei zeigten: Cu-Oleat, tallölsaures Cu u. Cu-Salz hydrierter Harzsäuren schlechte, Cu-Naphtthenat sehr gute Schutzwirkung. Ferner konnte gezeigt werden, daß der Naphthensäurerest ohne Cu bereits allein Schutzwirkg. ausübt u. der Boden chem. entweder in Richtung Unlöslichmachung des Cu, dadurch daß dieses S aufnimmt, oder Auslaugung des Cu durch Komplexbildner, einwirkt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 176—81. Febr. 1944.)

TIEDEMANN. 8036

**Hans Dolmetsch**, *Über die Aufspaltbarkeit der Trennflächen zwischen den Strukturelementen der Baumwollfaser*. Vf. hatte an Holzstoff die verschied. Spaltflächen der Sekundärschicht beobachtet u. ein für Holz-, Bast- u. Baumwollfasern einheitliches Bauprinzip zu finden geglaubt. Für weitere Unterss. ist die einheitliche u. reine Baumwolle am besten geeignet. Wird rohe oder in verschiedenster Weise physikal. oder chem. vorbehandelte Baumwolle mit 17,5%ig. NaOH befeuchtet u. in Cuoxam gequellt, so beobachtet man folgende Quellungsarten: *Kugelbauchquellung*, *Spiralbauchquellung* u. — bei Entfernung der schwer lösl. Außenschichten — *Lamellen* u. *Fibrillen*. Ferner wurden „*Querspiralflächen*“ als rechtsgängige Spiralwindungen beobachtet. Vf. stellt nun tabellar. zusammen, in welchem Maße die genannten Quellungsarten auftreten, wenn die Faser physikal., mit Wärme, sauer, oxydierend, reduzierend u. enzymat. behandelt war. In allen Fällen wurde der Polymerisationsgrad ermittelt, der bes. bei getragenen, gewaschenen u. oxydierten Fasern stark absinkt. Lamellen treten nach längerem Auswaschen mit verdünnter Cellulose-Lösungsm. hervor, ihre Unterteilung in Fibrillen erfolgt bei heißer, neutraler u. alkal. Behandlung mit Hydrazinhydrat, bes. aber bei Schwingmahlung im nassen Zustande. Bei dieser Behandlung tritt nur ein ganz geringer Abfall des Polymerisationsgrades ein. Querspiralflächen entstehen meist unter dem

Einfl. hydrolysierender oder sonst abbauender Vorbehandlungen, wie Säure-Einw., Kochen, Waschen usw., wobei die Viscosität stark abfällt. Auf enzymat. Wege ist die Aufspaltung ohne Abbau erreichbar; dies kann z. B. mit dem *Weißfäulepilz Polystictus versicolor* geschehen. Dieser Pilz greift zuerst nur Hemicellulosen an, weshalb es wahrscheinlich ist, daß die Trennflächen der Querspiralen auch aus Pentosanen oder niedrig mol. Hexosanen bestehen. Grundsätzlich ist die Unterteilung der Sekundärschicht in Lamellen, Fibrillen u. Querspiralflächen ohne wesentlichen Abbau möglich. Baumwolle, Bast- u. Holzfasern sind nach demselben Bauprinzip aufgebaut. (Melliand Textilber. 26. 23—27. Febr. 1945.)

FRIEDEMANN. 8044

**R. F. Nickerson**, *Hydrolyse und katalytische Oxydation von Cellulosematerialien. Hydrolyse von mercerisierter Baumwolle*. Vf. untersucht den Einfl. der Mercerisierung von Baumwolle auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse derselben in HCl-FeCl<sub>3</sub>-Reagens durch Messung der dabei entwickelten Kohlensäure. Die Ergebnisse stimmen mit solchen, die mit anderen Methoden erhalten wurden, überein. Die Daten lassen den Schluß zu, daß sowohl mercerisierte als auch unmercerisierte Baumwolle aus einer leicht hydrolysierbaren, amorphen u. einer säurebeständigeren, eventuell kristallinen Komponente bestehen. Bei der Mercerisierung nimmt der Anteil an amorpher Substanz zu u. die Kristallite werden säureempfindlicher. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 85—88. Jan. 1942. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.)

GERHARD GÜNTHER. 8044

**R. C. Gandhi und K. Venkataraman**, *Schimmel auf Baumwolle*. I. Mitt. *Die laufende Untersuchung von Textil-Antiseptics*. Gegen das Stockfleckigwerden von Baumwollgeweben ist eine große Anzahl von Chemikalien empfohlen worden, so Phenole u. ihre Derivate. Vf. impfeten ihre Muster mit Kulturen von *Aspergillus niger*. Als Antiseptica verwendeten sie 52 verschied. Prodd., Phenole, Kresole, Salicylsäurederiv., Naphthole u. andere. Es wurden die Konz. des Antisepticums gemessen, bei denen bei den scharfen Vers.-Bedingungen keine Schimmelbldg. eintrat. Nach älteren Unters. (RIDEAL, KOTTE u. a.) steigt bei Metallsalzen die baktericide Wrkg. mit dem Atomgew. des Metalls. Bei den organ. Prodd. bringt der Einbau einer Methylgruppe (z. B. Kresol statt Phenol) eine Erhöhung der Toxizität, noch stärker wirkt eine Propylgruppe. Auch der Eintritt einer Carboxylgruppe verstärkt die fungicide Wirkung. Dasselbe gilt von Cl u. Br. Sulfongruppen vermindern die Wirkung. p-Chlorphenol ist sehr wirksam, 4mal so stark als das o-Derivat. Trichlorphenol ist abermals 4mal stärker als p-Chlorphenol. Die Wirksamkeit des Trideriv. ist allerdings von der Prüfmeth. abhängig. Ähnlich ist es bei Naphthol. Die OH-Gruppe vermindert die Toxizität von aliphat. u. aromat. Säuren, so ist Milchsäure schlechter als Propionsäure. Veresterung der COOH-Gruppe vermindert die fungicide Wirkung. *Naphthol AS* ist sehr wirksam. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 5. 75—84. 1942. Bombay, Univ., Dep. of Chem. Technol.)

FRIEDEMANN. 8044

**R. B. Forster, R. C. Gandhi und K. Venkataraman**, *Schimmel auf Baumwolle*. 2. Mitt. *Bestimmung von Salicylanilid in Textilien*. (1. vgl. vorst. Ref.) *Salicylanilid* ist eine in jeder Beziehung gutes Keimtötungsmittel für Textilien. Seine Best. ist wünschenswert, doch befriedigt die Farbrk. in alkoh. Lsg. mit FeCl<sub>3</sub> nicht. Dasselbe gilt von der Kupplung mit Diazosalzen, wie *Echtblausalz B*, *Rotsalz TR* u. a. Besser ist die Behandlung mit Br-Bromat, wobei das *p-Br-Anilid* der *3.5-Dibromsalicylsäure* entsteht. Zu der leicht NaOH-alkal. Lsg. des Salicylanilids werden n/10 KBrO<sub>3</sub>, 20%ig. KBr-Lsg. u. 4 n HCl zugegeben. Es wird n KJ-Lsg. zugegeben u. nach 15 Min. das ausgeschiedene J mit n/10 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titriert. Um das Salicylanilid auf dem Gewebe zu best., wird es mit n HCl angesäuert u. 4 mal mit CCl<sub>3</sub>H extrahiert. Der Extrakt wird mit W., NaHCO<sub>3</sub> gewaschen, das CCl<sub>3</sub>H abdestilliert, der Rückstand in 5%ig. NaOH gelöst u. wie oben bestimmt. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 5. 85—88. 1942.)

FRIEDEMANN. 8044

**R. C. Gandhi und K. Venkataraman**, *Schimmel auf Baumwolle*. 3. Mitt. *Synthetische Versuche über Textilien-Antiseptica. Derivate des Cashew Nut Shell-Öls*. (2. vgl. vorst. Ref.) Übersicht über die Schimmelbldg. auf Baumwolle u. die bekannten Antiseptica. Vf. untersuchen die *Anacardsäure*, eine *C-Pentadecadienylsalicylsäure* mit netzenden u. reinigenden Eigenschaften. Die antisept. Eigg. sind gut. Namentlich Na-Anacardat u. *Na-Tetrahydroanacardat* werden von Baumwolle aus wss. Lsgg. absorbiert. *Anacardol* wird aus der Säure durch Vakuum-Dest. erhalten oder einfacher durch Dest. des *Cashew-Shell Nut-Öls*. Um Prodd. nach Art des Salicylanilids herzustellen, kondensierten Vf. Anacard- oder Tetrahydroanacard-



säure mit verschied. Aminen, wobei sie u. a. Anilide u. Naphthalide erhielten. Anacardanilid hat eine leidliche Toxizität, doch ist die Netzfähigkeit gering. Ähnlich waren die anderen Derivate. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 5. 89—101. 1942.)  
FRIEDEMANN. 8044

**A. Frey-Wyssling und O. Wälchli**, *Silber-Dichroismus von micellaren Systemen mit Faserstrukturen*. Die Anisotropie (Doppelbrechung u. Dichroismus) von silbergefärbten Ramiefasern wurde im sichtbaren Gebiet des Spektr. (400—700  $\mu$ ) gemessen. Die gefundenen Werte stimmen mit den nach der WIENERSCHEN Theorie der Stäbchendoppelbrechung berechneten Werten im Bereich der blauen Wellen ungefähr überein, weichen aber bei längeren Wellen ab. Vff. vermuten, daß der Absorptionskoeff. des kolloidalen Ag eine Rolle spielt. (J. Polymer Sci. 1. 266—74. Aug. 1946. Zürich, Eidgen. T. H., Pflanzenphysiolog. Inst.)  
WERGIN. 8050

**H. J. Woods**, *Die Abhängigkeit des Young'schen Moduls bei Keratinfasern von Feuchtigkeit und Temperatur*. Eine Cotswold-Wollfaser (I) sowie ein Menschenhaar (II) wurden bei verschied. Feuchtigkeiten auf den Elastizitätsmodul (im Gültigkeitsbereich des HOOKESCHEN Gesetzes) geprüft. Es wurde gefunden, daß sich chem. Behandlungen von Keratinfasern (Desaminierung, Einw. von verd. NaOH-Lsg.) nur auf den Modul nasser, fast nicht auf den trockener Fasern auswirken. Der Temp.-Koeff. von trockenen I, II u. Pferdehaar ist zwischen 0 u. 100° ziemlich konstant u. beträgt etwa  $-2,5 \cdot 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ . Ein ähnlicher Wert wurde bei feuchten Fasern zwischen 40 u. 90° erhalten. Bes. bei feuchten II nimmt der Modul bis 40° rascher als oberhalb dieser Temp. ab. (Proc. Leeds philos. lit. Soc., sci. Sect. 3. 577—83. Juli 1940. Leeds, Univ., Labor. Textile Physics.)  
ZAHN. 8060

**R. Conden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin**, *Die Identifizierung der von Cystin herastammenden Aminosäuren von chemisch modifizierter Wolle*. Vff. identifizierten in 2dimensionaler Papierchromatographie in Phenol-Kollidin Cysteinsäure (I), Lanthionin (II), Djenkolsäure (III), Thiazolidincarbonsäure (IV) u. S-Methylcystein (V) aus Hydrolysaten von Wolle (VI). In Hydrolysaten von oxydierter VI (trockene Chlorierung oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bleichung) sowie in den Spitzen von natürlicher VI wurde I nachgewiesen. II fand sich ebenfalls in geringer Menge in den Spitzen natürlicher VI, aber auch in Alkali-behandelter VI u. im Handelsflanell. III ließ sich im Hydrolysat von red., Methylenbromid-behandelter VI nachweisen. IV reagierte mit Ninhydrin unter Gelbfärbung u. fand sich in VI, die mit Formaldehyd unter verschied. Bedingungen behandelt wurde. V wird nach Methylsulfatbehandlung von bisulfittierter VI erhalten. (Biochem. J. 40. 580—82. 1946. Leeds, Wool Ind. Res. Assoc.)  
NEHRING. 8060

**J. R. Hind und J. B. Speakman**, *Die optimalen Bedingungen für die Fixierung gestreckter tierischer Fasern*. Die Unterss. hatten den Zweck, die optimalen u. schonendsten Fixierungsbedingungen für gestreckte Wolle (40%) (I) u. gekräuselttes Mohair (II) zu ermitteln. Gearbeitet wurde in kochender Pufferlsg., kochendem W., mit Dampf u. gespanntem Dampf. Hierbei wurde gefunden, daß sowohl für I als auch II das Fixieren in kochender Pufferlsg. am schonendsten ist. Die p<sub>H</sub>-Werte der Pufferlsgg. liegen für I bei 7,5 u. für II bei 6,7. Die Anwendung von gespanntem Dampf führt zwar in kürzerer Zeit zu einem etwas höheren Fixierungswert (für I von 25,7 auf 26,4%, für II von 34,5 auf 36%), dafür ist aber die Schädigung der Faser etwas höher. (J. Textile Inst. 36. T 19—T 34. Febr. 1945. Leeds, Univ., Textile Chem. Labor.)  
H. G. FRÖHLICH. 8060

**C. S. Whewell, L. Ringelhaupt und A. Selim**, *Mechanismus der Schrumpfung von Wollgeweben bei der Walke*. Nach SPEAKMAN (J. Textile Inst. 24. [1933.] 273 T) schrumpfen Wollgewebe hauptsächlich durch die Schuppigkeit der Fasern, dann aber auch durch die Leichtigkeit der Dehnung u. die Wiederzusammenziehungskraft der Fasern. Gewebe schrumpfen stärker in sauren u. alkal. Fl. als in Wasser. Unschrumppbarkeit wird durch Cl<sub>2</sub>, NaOH u. SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erzielt. Die Schuppigkeit steigt mit abnehmendem p<sub>H</sub>. Da in sauren Lsgg. damit eine verringerte Dehnungsfähigkeit einhergeht, so steigt die Walkgeschwindigkeit. Umgekehrt ist es bei alkal. Lsgg. (p<sub>H</sub> 9,4), bei denen die Walkschrumpfung nur auf die vergrößerte Dehnung zurückzuführen ist. Wird Wolle mit einer 0,2 n Lsg. von Cl<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> behandelt, so sind die Schuppen nach 2 Std. verschwunden, so daß es unnötig ist, länger zu chloren. Während mit abnehmender Schuppigkeit die Reibung abnimmt, steigen die Reibungswinkel, so daß die Adhäsion zunimmt. Daraus erklärt sich die höhere Festigkeit gechlorter Garne, während die einzelne Faser an Festigkeit verliert. (Nature [London] 154. 772. 16/12. 1944. Leeds, Univ., Dep. of Textile Ind.)  
FRIEDEMANN. 8060

**Richard Gutensohn**, *Die Wäsche loser Wolle mit Wollwaschmittel H*. Die größte Schonung der Wolle findet statt, wenn sie beim isoelekt. Punkte ( $p_H$  4,9) gewaschen wird. Hierbei leiden allerdings oft die meist eisernen Färbemaschinen. Gute Waschmittel für die saure Wollwäsche sind *Leonil O*, *FFO extra* u. *FFH* (I. G.). Von ionogenen, anionakt. Waschmitteln empfehlen sich *Igepon A* (I. G.) u. *Waschmittel H*. Da diese Mittel in saurer Lsg. auf Wolle ziehen, muß die zuzusetzende Menge erheblich gesteigert werden, falls sauer gewaschen werden soll. Es wird daher meist schwach alkal. gewaschen. — Vf. bespricht weiter noch die Wollfettgewinnung aus den Waschflotten. (Melliand Textilber. 25. 394—96. Dez. 1944.)

FRIEDEMANN. 8060

**D. Traill, A. McLean und H. H. Bovingdon**, *Mottensichermachen von Pelzen. Wirksame Behandlung mit Formaldehyd, Kochsalz und Chlorwasserstoff*. (Vgl. C. 1945. I. 1084.) (Dyer, Textile Printer, Bleacher, Finisher 92. 219—21. 227—29. 15/9. 1944.)

FRANZ. 8062

**Luis R. Núñez**, *Das Reyongespinst*. Darlegung der verschied. Webeverff. mit kurzem Überblick über die Hilfsoperationen einschließlich der Färberei. (Rev. Fac. Quím. ind. agríc., Santa Fe, Argentina 9/10. 155—66. 1940/41. Ducila S. A. Productora de Rayón.)

METZENER. 8070

**J. Guilfoyle Williams**, *Schrumpfung und Maßhaltigkeit von Kunstseidengewebe*. Kunstseidengewebe zeigen oft eine erhebliche Schrumpfung im verkaufsfertigen Zustande. Dies kommt daher, daß sie die Dehnungen, die sie während der Herst. erfahren haben, nicht wieder ausgleichen. Vf. mißt eine Reihe solcher Schrumpfungen nach trockenem u. nassem Bügeln. Ebenso läßt der Zwirn stark nach. Vf. stellt eine Reihe von Forderungen auf: er verlangt, daß kombinierte Wäsche u. Bleicher verboten werden solle, ferner daß Vorschriften über richtiges Bügeln von Acetatseide herausgegeben werden sollen u. daß ein seifenfreier Waschprozeß eingeführt werde. (J. Textile Inst. 37. P 116—P119. Juni 1946.)

FRIEDEMANN. 8070

**H. A. Vreedenberg**, *Elastische Eigenschaften von textilen Garnen, dargestellt mit Hilfe eines mechanischen Modells*. Die elast. u. viscosen Eigg. von Viscose-, Acetat-Reyon, sowie von Naturseide werden dargestellt mit Hilfe eines mechan. Modells. Das Modell ist eine Kombination von in Serie u. parallel geschalteten Federn u. Kolben. Die elast. Eigg. werden charakterisiert durch die Werte von 7 unabhängigen fundamentalen Konstanten des Modells. Der Wert einer dieser Konstanten, der verbunden ist mit der Blockade, kann experimentell auf einem direktem Weg bestimmt werden, u. ist unabhängig von der Feuchtigkeit des Materials. Die Konstanten werden ermittelt durch Best. der Spannungs-Dehnungs- u. der Spannungs-Zeit-Kurven der Garne. Die wichtigsten Eigg. des Modells stimmen überein mit der mol. Vorstellung von HERMANS. (J. Polymer Sci. 1. 329—39. Okt. 1946.)

A. V. KÖNIG. 8074

**J. C. Pfeiffer**, *Das Knitterfestmachen von Geweben, die aus regenerierter Cellulose gewonnen werden, mit Hilfe eines Harnstoff-Formaldehyd-Kunststoffes*. Die als Tootal-I. G.-Verf. (Tootal Broadhurst Lee Co. u. I. G. Farbenindustrie) bezeichnete Arbeitsweise (man imprägniert das Gewebe mit einer wss. Lsg. eines Vorkondensates aus  $CO(NH_2)_2$  u.  $HCHO$ , versetzt mit einem sauren oder säureabspaltenden Katalysator, wodurch sich bei 120—160°, vorzugsweise nach dem Trocknen des Gewebes, der unlösl. makromol. Kunststoff bildet, dessen Menge zur Erzielung hinreichender Knitterfestigkeit mindestens 8% des Gewebegewichtes betragen muß), die sich vermutlich abspielenden chem. Rkk. u. die Überwachung des Verf. werden beschrieben. (Chem. pharmac. Technik 1. 66—68. 30/11. 1945.)

WESLY. 8074

**J. C. Pfeiffer**, *Untersuchung von knitterfesten Geweben auf die Anwesenheit von Harnstoffharzen*. Anwendung der Anilinprobe von C. P. A. KAPPELMEIER (Verf. kroniek, 20/4. 1944., vgl. auch vorst. Ref.). (Chem. pharmac. Technik 1. 249—50. 15/6. 1946.)

SCHEIFELE. 8074

**Albert Schaeffer**, *Die Wirkung von Aluminiumchlorid beim Formalisieren von Zellwolle*. Formalisierungsgrad u. Eigg. einer Faser sind abhängig von Art u. Konz. des Formaldehyd(I)-Bades, des Katalysators, dem  $p_H$  des Bades u. von eventuellen Zusätzen zum Bade, ferner auch von Art u. Beschaffenheit der Faser, der Art der Vertrocknung u. dem Reifeprozeß. Es wurden verwendet: I (30%ig.) u. Kaurit WF 110 (II), als Katalysator  $AlCl_3$ . Vortrocknen bei 60°, Nachtrocknen (Reife) 20 Min. bei 100°. Faser: Vistragarn u. -gewebe. Das Optimum der  $AlCl_3$ -Menge war 6 g bei



160 g I u. 8 g bei 200 g II. Verss. ergaben, daß bei den Formalisierungsverss. der Al-Geh. der Faser eine lineare Funktion des AlCl<sub>3</sub>-Geh. der Behandlungsfl. ist. Cl ist in der Faser nicht gebunden, das Al ist also nicht als AlCl<sub>3</sub> auf der Faser vorhanden. Im polarisierten Licht lassen die Fasern einen Al-haltigen Belag erkennen, der mit verdünntem Alkali entfernbar ist. Im Blindvers. tritt dieser Belag nicht auf. AlCl<sub>3</sub> ist befähigt, mit organ. Prodd. komplexe Verbb. einzugehen. Dies erfolgt auch beim Formalisierungsprozeß. Physikal.-mechan. Prüfungen an den formalisierten Fasern ergaben, daß die Festigkeit mit zunehmendem AlCl<sub>3</sub>-Geh. ein Optimum erreicht, um dann wieder abzufallen. Geringere als die optimalen Mengen I bei konstantem AlCl<sub>3</sub> bewirken zuerst einen Festigkeitsabfall, der ab 80 g I wieder aufhört; II verhält sich etwas günstiger. Die Festigkeit der Faser ist mithin nicht nur vom I, sondern auch vom AlCl<sub>3</sub> abhängig, das, überschüssig vorhanden, abbauend wirkt. II verträgt höhere Mengen AlCl<sub>3</sub>, da er ein gewisses Säurebindungsvermögen besitzt. Die Dehnbarkeit der formalisierten Fasern nimmt mit steigendem AlCl<sub>3</sub>-Geh. ständig ab; II verhält sich auch hier etwas günstiger. Die Quellwertverminderung ist bei abgestimmten AlCl<sub>3</sub>-Mengen vom I-Geh. der Faser abhängig; bei Überschuß von AlCl<sub>3</sub> tritt eine Quellwertverminderung durch Faserabbau hinzu. Verss. über die nötige Temp. für die Nachtrocknung (Reife) ergaben, daß sie über 100° liegen muß. Potentiometr. Messungen des p<sub>H</sub> zeigten, daß beim Eindampfen das p<sub>H</sub> der Lsg. von p<sub>H</sub> 2 bis auf 0,5—0,8 bei ungepufferten u. von p<sub>H</sub> 5—6 auf 1—2 bei gepufferten Lsgg. absinkt; viel schwächer sinkt der p<sub>H</sub>-Wert bei II ab. Der Formalisierungsprozeß löst sich bei I bei p<sub>H</sub> 0,8 aus, bei II schon bei p<sub>H</sub> 2,5. AlCl<sub>3</sub> hat die Funktion, die erforderliche Säurekonz. herzustellen u. zweitens eine komplexe Verb. mit I bzw. mit der Faser einzugehen. Der Polymerisationsgrad der Faser (DP) sinkt bei der Formalisierung im Gegensatz zu der Angabe von DILLENUS (C. 1943. I. 582) nur wenig ab, was auch VOGEL bestätigt (C. 1944. I. 135). Im experimentellen Teil schildert Vf. die Best. des I-Geh. der Faser, den Geh. an Al, Cl<sub>2</sub>, das Verh. bei der Wäsche, Reißfestigkeit u. Dehnung, Best. der Quellwertverminderung, des p<sub>H</sub> u. der Pufferlösungen. (Melliand Textilber. 25. 400—02. Dez. 1944. 26. 18—20. Jan. 37—41. Febr. 60—61. März 1945.) FRIEDEMANN. 8074

Frank Howlett, Elizabeth Martin und Joan Swan, *Struktur der Cellulosekunstseiden*. 3. Mitt. *Kettenlängebestimmungen in Cuprammoniumlösung*. (2. vgl. C. 1946. I. 280.) Die frühere Unters. der Viscosität von Lsgg. von Celluloseacetat in organ. Lösungsm. wird auf Lsgg. in Cuprammonium (I) ausgedehnt. Die Kettenlänge von Cellulosederiv. kann mittels der STAUDINGERSCHEN Gleichung aus der Viscosität errechnet werden:  $\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c = K_m \cdot l$ , wobei  $\eta_{sp}$  die spezif. Viscosität einer Lsg. ist, die c Gramm/Liter enthält, l ist die Kettenlänge in Glucose-E. u.  $K_m$  eine Konstante, die von dem gelösten Stoff, dem Lösungsm. u. der Temp. abhängt. Wenn auch die Viscositätsbest. keine theor. genauen Werte für die Kettenlänge gibt, ist sie doch ein sehr gutes Mittel zur prakt. Best. der Kettenlänge. Lösung und Viscositätsbest. wurden nach CLIBBENS u. GEAKE (J. Textile Inst. 19. [1928.] T 77) u. nach CLIBBENS u. LITTLE (C. 1937. I. 1845) ausgeführt. Die für die Viscositätsmessungen benutzte Lsg. enthielt je Liter 15 g Cu u. 200 g NH<sub>3</sub>; der Geh. an NO<sub>2</sub>H durfte 0,5 g/Liter nicht überschreiten. Die Essigsäure der Acetate wurde mit nKOH bestimmt. Anomalien in der Viscosität, wie sie bei Cellulosederiv. vorkommen, wurden als im vorliegenden Fall ganz unerheblich gefunden.  $K_m$  wurde durch viscosimetr. Messung von Celluloseacetaten in CHCl<sub>3</sub> u. Kresol ermittelt. Die Kettenlänge wurde zu rund 500 Glucose-E. gefunden,  $K_m$  zu  $2,33 \cdot 10^{-4}$ . Für Cellulose in I wurde  $K_m = 2,4 \cdot 10^{-4}$  gefunden. Durch Hydrolyse aus verschied. Acetaten erhaltene u. in I gelöste Cellulosen gaben  $K_m = 2,5 \cdot 10^{-4}$ . Direkt in I gelöste Diacetate gaben  $K_m = 2,5—2,8 \cdot 10^{-4}$ . Dieser Wert bezieht sich auf Diacetate mit 51—56% Essigsäure. Regenerierte Cellulosen aus Diacetaten gaben  $K_m = 2,7 \cdot 10^{-4}$ . Derselbe Wert wurde für die aus Acetat regenerierte, hochfeste Kunstseide *Celanese FS* gefunden. Die Kettenlängen errechnen sich nach der STAUDINGERSCHEN Formel. (J. Textile Inst. 47. T 77—T 88. April 1946.) FRIEDEMANN. 8076

F. Howlett und A. R. Urquhart, *Struktur der Cellulosekunstseiden*. 4. Mitt. *Löslichkeit und Fraktionierung sekundärer Celluloseacetate*. (3. vgl. vorst. Ref.) Die Trennung von Celluloseacetaten in Fraktionen verschied. mol. Kettenlänge ist von vielen Forschern untersucht worden. Es sind zwei Methoden im Gebrauch: 1. Fällung der Fraktionen durch Zusatz eines Nichtlösungsm. zu der Lsg. des Acetats oder 2. durch Extraktion des Acetats mit Mischungen, die steigende Mengen an Lösungsm. enthalten. Die erste Meth. ist von den meisten Forschern verwandt

worden, so zuletzt von SOOKNE, RUTHERFORD, MARK u. HARRIS (C. 1946. II. 849). Die zweite Meth. wurde u. a. von CLÉMENT u. RIVIÈRE (Bull. Soc. chim. France, Mém. 1. [1934.] 1075) studiert. Nach ROGOWIN u. GLASMAN (C. 1936. II. 2917) ist die Extraktionsmeth. vorzuziehen. Vff. wählten gleichfalls die Extraktionsmeth. mit Aceton als Lösungsm. u. n-Butylacetat als Verdüner. Als nötige Zeit für die Lsg. wurde in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten 17 Std. festgestellt. Die Lösungskurven wurden gefunden, indem 0,25 g Acetat in 25 cm<sup>3</sup> Lösungsm.-Gemisch über Nacht bei 25° geschüttelt, in Goochtiegeln abgesaugt u. getrocknet wurden. Für die Fraktioniervers. wurden 20 g in 750 cm<sup>3</sup> Gemisch benutzt. Man schüttelt über Nacht, läßt absitzen u. trennt Nd. u. überstehende Lösung. Will man das Acetat fällen, so stellt man eine 2%ig. Lsg. in Aceton her u. fällt mit Leichtpetroleum. Der Nd. wird abgesogen, mit Ae. gewaschen u. luftgetrocknet. Der Geh. an Essigsäure wird durch Hydrolyse mit n NaOH in Ggw. von NaCl bestimmt. Die relative Kettenlänge wird best., wie es in C. 1946. I. 280 beschrieben ist. Als Acetat wurde *Seraceta* (COURTAULDS), ein sek. Prod., benutzt. Während sich *Seraceta* in Aceton mit Methylalkohol als Nichtlöser schon bei 40° Aceton löste, trat bei n-Butylacetat als Zusatz auch bei 70° Aceton noch nicht völlige Lsg. ein. Wird das Acetat, z. B. mit Hypochlorit, oxydiert, so steigt die Löslichkeit in den Gemischen; der Verlauf der Lösungskurve ändert sich. Umlösung des Acetats steigert die Löslichkeit. Acetate mit 59% Essigsäure lösen sich nur zu 61% in Aceton, solche mit 52—58% zu 100% u. solche mit 44% nur zu 2%. Mit zunehmender Temp. steigt die Löslichkeit stark an; dies gilt auch für Lsgg. in Pyridin/Wasser. Die Viscosität der Acetonlsg. von mehrfach umgefälltem Acetat bleibt unverändert. Vff. stellen 6 Fraktionen mit 40—100% Aceton her. Der Essigsäuregeh. der Fraktionen nahm von 1—6 ab, die Kettenlänge stieg von 110—601 Glucose-E. Native Cellulose hat nach G. v. SCHULZ (vgl. C. 1942. II. 2779) eine Kettenlänge von 3100 Glucose-Einheiten. (J. Textile Inst. 37. T 89 bis T 112. April 1946.) FRIEDEMANN. 8076

**Ichiro Sakurada und Keiroku Hutino, Röntgenographische Untersuchungen der synthetischen hochmolekularen Verbindungen in Faserform.** Röntgenaufnahmen an selbst hergestellten Fasern aus Polystyrol, Polyvinylacetat, Polymethylmethacrylat u. Polyvinylacetal zeigten trotz hoher Festigkeiten u. starker Doppelbrechung in keinem Fall ein Faserdiagramm. Unters. an den handelsüblichen PeCe- u. Vinyonfasern ließen lediglich unscharfe Diagramme erkennen, während alle aus Polyvinylalkohol hergestellten Fasern ein sehr klares Faserdiagramm ergaben. Die Unters. werden an Hand von 27 Diagrammen besprochen. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1055. 78—88. Okt. 1941. [Orig.: dtsh.]) H. G. FRÖHLICH. 8080

—, *Eigenschaften und allgemeine Verwendbarkeit der neuen überzogenen Glaserzeugnisse eröffnen viele Möglichkeiten.* Das Überziehen von Glas mit Neoprene, Koroseal u. Vinylharzen auf einer oder beiden Seiten ergibt ein Material hoher Formbeständigkeit, Zerreißfestigkeit u. bes. großer, den reinen Glaserzeugnissen weit überlegener Biegefestigkeit. Gut bewährt hat sich ein Gewebe mit Glasfaser als Kette u. Baumwolle als Schuß; es zeigt in der einen Richtung bes. große Festigkeit u. wird, kreuzweis gelagert, als Füllstoff für lamellare Kunststoffe verwendet. Ebenfalls lassen sich durch Kombination von überzogener Glasfaser u. Asbest sehr zweckmäßige Arbeitsanzüge schaffen. Zur Zeit werden aus überzogenen Glasfasern bereits Arbeitsschürzen zur Verwendung in der chem. Industrie, Diaphragmen für Öldruckschalter u. andere Gegenstände erzeugt, bei denen es auf Beständigkeit gegen Wärme, Säuren u. Öl ankommt. Viele zukünftige Verwendungsmöglichkeiten werden aufgezählt. (J. Franklin Inst. 238. 237—38. Sept. 1944.) WIECHERT. 8082

**Gustav Faldner, Das Spinnpapier und der Einfluß der Feucht- und Spinnmethoden auf die Festigkeitswerte der Papiergarne.** 1. Mitt. Vff. bespricht zunächst, welche Feuchtigkeit das Papier haben soll, wenn es zum Verspinnen kommt. Für schwach gemahlene, schleimstoffarme Papiere rechnet man 30—35% zusätzliche Feuchtigkeit, für stark gemahlene, schleimstoffreiche Papiere 40—50%. Vff. erörtert weiter die Schwierigkeiten, die beim Feuchten eintreten können, die Prüfmethoden für die Wasseraufnahme des Spinnpapiers u. die besten Systeme für gleichmäßige Befeuchtung. (Melliand Textilber. 26. 45—47. März 1945.) FRIEDEMANN. 8086

**Ian MacArthur, Die Ausblendung von Röntgenstrahlbündeln zur Strukturanalyse von Fasern.** Der Autor diskutiert die theoret. u. techn. Voraussetzungen für eine Präzisionsausblendung von Röntgenstrahlbündeln zur Feinstrukturanalyse von



Fasern u. berichtet über entsprechende eigene Versuche. (Proc. Leeds philos. lit. Soc., sci. Sect. 4. 243—50. Dez. 1945. Leeds, Univ., Textile Physics Labor.)

ZAHN. 8096

**Ian MacArthur**, „Lange Zwischenräume“ in organischen Fasern. Beim Betrachten von biolog. Fasern beobachtet man oft eine schwache Lichtbrechung ( $3^\circ$  von der Hauptachse); diese kann diffus oder kontinuierlich sein oder aber ein Spektr. mit feinen Linien. Die exakte Messung bietet Schwierigkeiten durch die Unhomogenität der Fasern u. die Unterschiede der Meßmethoden. Trotzdem ist sie für die Erkenntnis der Makrostruktur der Proteinfasern sehr wichtig. Auch einheitliche Fasern sind selten homogen; meist enthalten sie fremde Fettsäuren, Seifen u. dgl. Ramie enthält bis zu 20, Wolle bis 70% Fremdbestandteile. Noch größer sind natürlich die Unregelmäßigkeiten bei unhomogenen Fasern, wie etwa Wolle. Man findet zwischen den Diffraktionslinien (L) Zwischenräume, die z. B. bei Nylon, Polyestern u. Polyoxymethylenen bes. groß sind. Vff. geben Winke, wie Fehler bei der Diffraktionsmessung zu vermeiden sind. (Proc. Leeds philos. lit. Soc., sci. Sect. 4. 379—84. Dez. 1946. Leeds, Univ., Dep. of Biomolecular Structure.)

FRIEDEMANN. 8096

**Saul Tessler, N. T. Woodberry und H. Mark**, Anwendung des Dichtegefällrohres in der Faserforschung. Mischungen von  $\text{CCl}_4$  u. Xylol ergeben zwischen D. 0,996 u. 1,495 u.  $\text{CCl}_4$  u. Brombenzol zwischen D. 1,4 u. 1,6 ein ziemlich lineares Dichtegefälle. Die Dichtegefällrohre werden geeicht durch Einführung von 1. Tropfen wss. Salzlsg., 2. Proben von unlösl. u. nicht quellenden Kunststoffen sowie 3. colorimetr. mittels öllösl. Farbstoffen. Die zu messenden Fasern von 1—2 mm Länge werden im Vakuum mit der leichteren Komponente des Dichtegemisches genetzt u. in das Dichtegefällrohr gegeben. Nach 10—15 Min. haben die Fasern den ihrer D. entsprechenden Platz in dem Rohr erreicht. Die Anwendung des Dichtegefällrohres zur halbquantitativen Analyse von Fasergemischen, zur Best. von Dichteunterschieden in Viscosereyon-Garnen sowie zur Ermittlung der Veränderung der D. von Baumwolle bei der Best. des amorphen Anteils in Cellulosefasern nach NICKERSON werden beschrieben. (J. Polymer Sci. 1. 437—39. Okt. 1946.) A. v. KÖNIG. 8096

**Pierre Chevenard und Georges Champetier**, Elastische Eigenschaften der Textilfasern. 1. Mitt. Vff. beschreiben ein Gerät zur mechan. Prüfung von Textilfasern mit photograph. Anzeige. Die damit erzielten Ergebnisse sind in zahlreichen Diagrammen wiedergegeben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 464—74. Juli/Aug. 1946. Imphy, Soc. de Commentry-Fourchambault et Decazeville u. Paris, Inst. de Chim.)

WESLY. 8096

**Walter Frenzel**, Bestimmung der Biegefähigkeit und Faltbarkeit mit einem neuen Prüfgerät. 1. u. 2. Mitt. Prüfung von Fasern, Folien u. Geweben, die sich durch eine gewisse Steifigkeit auszeichnen, wie Hartfasern, Glasfasern, Borsten, gefirniste Zwirne, Folien, Steifleinen, Kunstleder usw. Vf. beschreibt zunächst die bisherigen Arbeiten über Biege- u. Steifigkeitsprüfung u. schildert dann das von ihm entwickelte Gerät, bei dem ein Prüfstück von  $10 \times 5$  cm von der Peripherie zweier Kreissegmentstücke, die in Anfangsstellung einen Winkel von  $90^\circ$  offen lassen, bis zu einem bestimmten Winkel zusammengebogen werden. Man mißt so 1. die Biegesteifigkeit des Materials, 2. die Biegeelastizität u. 3. die Biegefähigkeit oder Faltbarkeit. Die prakt. Ausführung des Prüfgeräts geschah durch RICHARD REIMANN. Abschließend entwickelt Vf. ausführlich die theoret. Grundlagen des Instruments. (Melliand Textilber. 26. 8—11. Jan. 29—31. Febr. 1945.)

FRIEDEMANN. 8096

**F. T. Peirce und W. H. Rees**, Die Wärmedurchlässigkeit von Textilerzeugnissen. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1943. II. 1250.) Vff. geben die Theorie, Meßmethodik u. Ergebnisse der Messung der Wärmedurchlässigkeit von Geweben. (J. Textile Inst. 37. T 181—T 204. Sept. 1946.)

MOLL. 8096

**H. Stierlin**, Feuchtigkeitsbestimmung an Textilstoffen auf Grund elektrischer Widerstandsmessung. Alle Textilfasern enthalten Feuchtigkeit, von deren Prozentgeh. die Eigg. erheblich abhängig sind. Man mißt den Wassergeh. direkt durch Trocknen oder indirekt durch Messung der Eigg., z. B. des elektr. Widerstandes. Vf. beschreibt eine Meth., bei der er den Widerstand mit Gleichstrom zwischen zwei Cu-Platten mißt. Die Meth. hat ihre Nachteile, da der Widerstand bei Abnahme des Wassergeh. stark ansteigt. Der Widerstand ist stark abhängig von etwaigen Elektrolyten in der Benetzungsl., ferner auch vom Druck, der auf die

Faser ausgeübt wird. Bei dem sog. EICKEN-App. werden parallele Nadelreihen ganz in das Fasermaterial eingesteckt. Zwischen den Nadelreihen wird durch Netzanschluß eine Potentialdifferenz hergestellt, die an einem Zeigergalvanometer gemessen wird. Der EICKEN-App. erfordert für jedes Versuchsmaterial gesonderte Eichkurven u. ist daher für die Praxis nicht brauchbar. Besser ist die alte Konditioniermeth. mit Warmlufttrocknung. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 1. 163—69. Dez. 1946. St. Gallen, Physik. Labor. der EMPA.) FRIEDEMANN. 8096

Carl M. Conrad, *Bestimmung von Wachs in Baumwollfasern. Eine neue Alkohol-extraktionsmethode.* Um die Mitbest. von Zuckern, Aminosäuren usw. bei der sonst sehr wirksamen Extraktion mit 95%ig. A. auszuschalten, wird der warme alkoh. Extrakt mit Chf. u. dann mit W. geschüttelt, die untere Schicht abgetrennt, mit W. gewaschen u. abgedampft. Der gewogene Rückstand ist recht reines Wachs. — Viele Vorverss. u. genaue Vorschrift. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 745—48. Dez. 1944. Washington, D. C., War Food Admin., Office of Distrib., Cotton and Fiber Branch.) BLUMRICH. 8102

F. Fancutt und M. S. J. Twiselton, *Methode zur Bestimmung von Mischungen aus Shirilan und p-Nitrophenol in fäulniswidrig gemachter Baumwolle.* Bei der Verknappung von Flachs u. Hanf in Kriegszeiten erwies es sich als nötig, Baumwolle, z. B. für Eisenbahnwaggonplanen, zu verwenden u. sie fäulniswidrig zu imprägnieren, ohne sie zu schädigen. Die Imprägnierung geschah mit je 0,05—0,1% Shirilan NA u. p-Nitrophenol. Die Best. nebeneinander ist schwierig, weil beides Phenolabkömmlinge sind. Sie konnte durchgeführt werden, indem der methylalkohol. Extrakt der Gewebe für Shirilan mit Dimethyl-p-phenylendiamin u. für p-Nitrophenol mit o-Kresol in blaues Indophenol verwandelt wird. Die entstandenen Färbungen werden mit Standards verglichen. Bei Shirilan wird die schwach alkal. Lsg. mit Borsäure u. dem Reagens versetzt. Dann wird mit Chloramin T versetzt, bis die rote Färbung in bläulichgrün übergeht. Dann wird mit CCl<sub>4</sub> ausgeschüttelt u. die blaue Farbe mit dem Standard verglichen. Bei p-Nitrophenol wird das Nitrophenol mit Zn-Staub zu p-Aminophenol red. u. in schwach alkal. Lsg. mit o-Kresol versetzt. Innerhalb etwa 2 Std. entsteht eine blaue Färbung, die mit einem Standard verglichen wird. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 62. 205—06. Nov. 1943. Derby, L. M. S. Railway, Res. Dep.) FRIEDEMANN. 8102

E. G. H. Carter und R. Conden, *Technik der Untersuchung gechlorter Wolle nach Anfärbung mit Kitionrot G.* Die Unters. gechlorter Wolle kann nach S. R. TROTMAN geschehen durch mkr. Auszählung der Fasern mit unverletzten, verletzten u. verschwundenen Schuppen. Andererseits kann die Unters. durch Ausfärben mit Farbstoffen geschehen, die gechlorte Wolle stärker anfärben, so mit Kitionrot G (TROTMAN, BELL u. SAUNDERSON, 1928). Die Anfärbung geschieht mit einem Gramm Faser, das 60 Min. mit 100 cm<sup>3</sup> einer Lsg. behandelt wird, die 0,615 g Kitionrot G enthält. Dazu 100 cm<sup>3</sup> n/10 HCl, das Ganze auf 2 Liter aufgefüllt. Die Kitionrotlsg. soll vor Gebrauch 1 Woche alt sein u. nicht über 2 Monate gelagert werden, da sie sich durch Hydrolyse der Acetylgruppe in Neu-Säurefuchsin umwandelt. Die gechlorte Wolle muß vor der Anfärbung fettfrei sein u. durch Behandlung mit 2%ig. Boraxlsg. alkalisch. Vff. geben eine Übersicht über die Resultate bei naß gechlorter, trocken gechlorter u. mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> behandelter Wolle. Bei naß gechlorter Wolle neigen die Gewebe zum Löcherigwerden, falls 30—40% Fasern ohne Schuppen vorhanden sind. (J. Text. Inst. 37. T 227—T 236. Okt. 1946.) FRIEDEMANN. 8108

C. S. Whewell und H. J. Woods, *Die Bestimmung von Schäden in Wollwaren. 2. Mitt. Ein neuer Test zur Bestimmung geringer Anteile mechanischer Veränderungen in Wollwaren.* (1. vgl. C. 1943. II. 1162.) Es wird ein Test zur Ermittlung von rein mechan. Schäden an Wolle mitgeteilt. Danach werden 0,1 g der zuvor in Ae. u. A. gereinigten Wollprobe in 100 cm<sup>3</sup> NaOCl-Lsg. (0,12% Cl-Geh.) von pH 10 während 15 Min. bei 20° behandelt. Darauf wird die Wollprobe 5mal je 1 Min. in je 200 cm<sup>3</sup> W. gewaschen u. umgehend in 100 cm<sup>3</sup> Methyleneblaulsg. (0,4 g/Liter) gegeben. Nach 5 Min. Färbezeit wird unterbrochen u. 5 Min. unter fließendem W. gewaschen u. zwischen Filterpapier getrocknet. Die so behandelte Probe wird dann mkr. untersucht u. je nach dem Grad der Anfärbung in 4 Klassen eingeteilt. Mkr. Testung sowie die Auswertung sind ausführlich beschrieben. (J. Soc. Dyers Colourists 60. 148—51. Juni 1944. Leeds, Univ. of Leeds, Dep. of Text. Ind.)

H. G. FRÖHLICH. 8108



## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

R. E. Jones und D. T. A. Townend, *Die Rolle des Sauerstoffkomplexes bei der Oxydation von kohligem Material*. Nach Ansicht der Vff. bildet sich bei der Oxydation von kohligem Material ein Kohlen-O<sub>2</sub>-W.-Komplex in ähnlicher Form wie sich bei organ. Verb. Peroxyde ausbilden. Es wurde eine analyt. Meth. ausgearbeitet, die deutlich den Nachweis von aktivem O<sub>2</sub> erlaubt, wenn C u. Kohle unter best. Bedingungen der Einw. von Luft ausgesetzt wurden. Bei Raumtemp. bildete sich ein maximaler Wert aus. C war dabei geneigter, akt. O<sub>2</sub> zu bilden als die Kohle, doch waren bei den einzelnen Kohlen Unterschiede im Verh. zu erkennen. Bei den Kohlen konnte ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Bldg. von Peroxyden u. der bekannten spontanen Entzündung festgestellt werden. Für die Bldg. der Peroxyde ist die Anwesenheit von W. Bedingung. Dabei scheint zunächst eine Chemisorption einzutreten. Bei vollständiger Trockenheit tritt keine Peroxydbldg. ein. Wird der O<sub>2</sub>-Komplex in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre erhitzt, so zerfällt er. Dies geht langsam vor sich, bis eine krit. Temp. (70°) erreicht ist. Er kann unterhalb dieser Temp. erhitzt werden, ohne daß eine merkliche Veränderung eintritt. Die krit. Temp. von 70° steht im guten Einklang mit der plötzlichen Entzündung von Lagerkohle. Hierdurch unterscheiden sich scharf C u. Kohlen. Die Gehh. an gasförmigen Prodd., insbes. CO u. CO<sub>2</sub>, unterscheiden sich sehr. Unterhalb 70° ist CO vorwiegend, dagegen oberhalb 70° CO<sub>2</sub>. Oberhalb 70° findet dabei eine starke Oxydation der Kohle u. Huminsäurebldg. statt, unter gleichzeitiger Abnahme des akt. O<sub>2</sub>. Ausführliche Diskussion. (Trans. Faraday Soc. 42. 297—305. März/April 1946.)

ROSENDAHL. 8120

—, *Torfwachs von den Chatham Islands, Neuseeland*. Das aus Torf obiger Herkunft durch Extraktion mit Bzl. gewonnene Wachs steht dem deutschen Montanwachs wegen seines niedrigeren F. (69°) u. seines Geh. an asphaltartigen Substanzen, deren Beseitigung erörtert wird, zwar nach, kann aber zu denselben Zwecken verwendet werden. SZ. 33,3, VZ. 128,9. (Bull. Imp. Inst. 41. 157—62. Juli/Sept. 1943.)

STEINER. 8122

István Vitális, *Über drei neue eigenartige ungarische Kohlearten*. (Vgl. C. 1944. I. 1054.) Eine aus dem Miozän stammende Braunkohle aus dem Mátra-Gebirge ergab einen Urteergeh. von 26,7%, eine weitere Braunkohle aus dem Oligozän im nördl. Siebenbürgen mit einem S-Geh. von 10,6%. Ein S-ärmer u. graphitreicher Anthrazit hohen Heizwertes aus dem Carbon wurde in den Marmaroscher Alpen aufgefunden. Analysenergebnisse der 3 Kohlesorten werden mitgeteilt. (Mat. Természettudományi Értesítő, Magyar Tud. Akad. III, Osztályának Folyóirata [Math. naturwiss. Anz. ung. Akad. Wiss.] 62. 590—602. 1943. Sopron, Univ. für techn. u. Wirtschaftswissenschaften.)

STAHL. 8124

Richard Forstmann und Paul Schulz, *Die heutigen Erkenntnisse über das Auftreten von Grubengas und seine Bekämpfung*. Überblick über die heutigen Anschauungen von der Entstehung der Kohle u. des Methans in ihr, das ein Inkohlungsprod. ist. Die in der Literatur teilweise vertretene Ansicht, daß das Gestein beim Abbau mehr Gas liefere als die Kohle, wird widerlegt. Die Ausgasungsmengen betragen auf Grund von Bohrlochunterss. bei unbeeinflusster Kohle 50 Liter/Std./m<sup>2</sup>, bei Kohle unter Abbaudruck etwa das 10fache davon u. bei beeinflusster Nachbarkohle etwa das 1000fache des ersten Wertes. Demgegenüber ist die Menge des Porengases des Gesteins sehr gering. Ergänzende Betriebsunterss. lassen dann Leitsätze über den Gasdruck in der Kohle, ihre Gasdurchlässigkeit, ihre Gasaufnahme-fähigkeit, die austretende Gasmenge u. den Gasgeh. im Gestein aufstellen. Als neuen Vorschlag zur Bekämpfung der Schlagwetter empfehlen die Vff., Nachbarflöze anzubohren u. die Gase gesondert bis über Tage zu leiten u. sie dort zu verwerten. (Bergbau-Arch. 1. 81—142. 1946. Essen.)

F. SCHUSTER. 8126

Ad. van Tiggelen, *Beitrag der Chemie im Kampf gegen die Grubengasgefahr*. Die Eigg. des CH<sub>4</sub> u. die zur Bekämpfung der von ihm ausgehenden Gefahr in den Kohlengruben getroffenen Maßnahmen werden beschrieben. Der Verlauf der Verbrennung von CH<sub>4</sub> u. die damit zusammenhängenden Fragen bedürfen noch weiterer Klärung. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 7. 139—50. Juli 1945. Löwen, Belgien, Kath. Univ., Labor. voor Analyt. Scheikunde.)

WESLY. 8126

Ad. van Tiggelen, *Entzündung von schlagenden Wetter an einer fremden Hitzequelle*. Vf. versucht die Vorgänge theoret. zu erfassen auf Grund der heutigen Vorstellung von Kettenreaktionen. Aus der mittleren Weglänge eines CH<sub>3</sub>-Radikals u. der Wahrscheinlichkeit seiner Zusammenstöße wird für die Zündverzögerung,

auch Induktionszeit genannt, ein Ansatz abgeleitet, der die Abhängigkeit von Temp., Druck u. Konz. beschreibt. Weiter wird die Abkühlung betrachtet, die ein sehr dünner Draht erfährt, wenn er von einem Gasteilchen getroffen wird, u. mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung wird daraus gefolgert, daß ein Draht von 0,00577 cm Durchmesser u. 1500° Temp. eine Mischung von Luft mit 9,5% Methan nicht mehr entzündet. Dies stimmt mit Versuchsergebnissen überein, daß ein Pt-Draht von 0,01 cm das Gemisch nicht mehr entflammt. Jedoch wird darauf hingewiesen, daß die Theorie mit der Absicht ausgearbeitet worden ist, diesem Ergebnis nahe zu kommen. Für die Praxis folgt daraus, daß es sich lohnt, Glühlampen zu suchen, die bei Glasbruch u. Weiterglühen des Fadens schlagende Wetter nicht zünden. (Ann. Mines Belgique 44. 91—104. 1943. Inst. Nat. des Mines.)

PAULI. 8126

**Joseph Fripiat**, *Untersuchungen über die Zündung schlagender Wetter durch den Faden einer elektrischen Grubenlampe*. Damit der Faden einer Glühlampe ein explosives Gasmisch zünden kann, müssen 3 Bedingungen erfüllt sein: 1. Die Schutzglocke zerbrochen, 2. die Glasbirne der Glühlampe zerbrochen u. 3. der Glühfaden unverletzt geblieben sein. Die geringe Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens dieser 3 Bedingungen gibt der elektr. Grubenlaterne den Vorzug vor anderen Laternen. Es sind elektr. Laternen vorgeschlagen worden, bei denen die Stromzufuhr unterbrochen wird, sobald die Schutzglasglocke zerbricht. — Zahlreiche Vers. mit Glühlampen, die in einem mit Gasmisch gefüllten Versuchskasten durch einen Fallhammer zerschlagen wurden, u. bei denen alle Zeitpunkte u. Ströme oszillograph. registriert wurden, ergaben, daß 2-V-Lampen für 0,85 A beim Betrieb mit Strömen bis 0,84 A keine schlagenden Wetter zündeten; dasselbe gilt bei 2,6 V-Lampen für 0,50 bis 0,51 A, bei 2,6-V-Lampen für 1,0 bis 0,93 A, bei 2,6-V-Lampen für 1,2 bis 1,10 A u. bei 2,6-V-Lampen für 1,5 bis 1,20 A. Die zugehörigen Entzündungsstromstärken begannen bei 0,850, 0,515, 0,940, 1,105 bzw. 1,300 A. Daraus geht hervor, daß nur die schwachen Glühlampen bis zur Nennstromstärke gebrannt werden dürfen, wenn man volle Schlagwettersicherheit auch beim Bruch der Glashüllen fordert. — 6 Abb., 12 Tabellen. (Ann. Mines Belgique 44. 105—44. 1943. Inst. Nat. des Mines à Paturages.)

PAULI. 8126

**R. E. Brewer**, *Die plastischen Eigenschaften der Kohle. Beziehungen zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften und den petrographischen Bestandteilen*. Die Beziehungen zwischen den technolog. Eigg. u. dem Alter der Kohle haben sich bei gewissen Kohlen als nicht richtig herausgestellt. So können z. B. bei best. Kohlen aus dem Alter keine Vorhersagen über ihre Verkokungseigg. gemacht werden. Aus früheren Beobachtungen ging hervor, daß das Schmelzen der Kohle ganz eindeutige Beziehungen zu den petrograph. Bestandteilen der Kohle hat. Aus dem Grunde untersucht Vf. verschied. Kohlen (nieder-, mittel- u. hochflüchtige) auf ihre chem. u. petrograph. Eigg. sowie auf die physikal. Eigg. im GIESELER-Plastometer. Die Kohlen waren solchen Sorten entnommen worden, die für sich allein oder im Gemisch mit anderen einen guten Koks ergeben. Chem. u. petrograph. Eigg. trugen dazu bei, die Plastizität zu erhöhen, bes. bei einem hohen Geh. an Anthraxylon und bei Vorhandensein großer Mengen an Cannelkohle. Kohlen mit einer höheren physikal. Härte zeigten ein größeres Maximum in der Plastizität. Die Faktoren, die die Plastizität herunterdrückten, waren: O<sub>2</sub>, Asche, undurchsichtige, dunkle Beimischungen u. Fusain. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 1165—68. Dez. 1944. Pittsburgh, Pa., US Bureau of Mines.)

ROSENDAHL. 8126

**Adolphe van Tiggelen**, *Photosensibilisation und Inhibierung bei der Methanverbrennung*. In Fortsetzung der C. 1942. II. 1331 referierten Arbeit des Vf. befaßt sich derselbe mit der Photosensibilisation der Methanverbrennung durch HCOOH, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>J u. CH<sub>3</sub>Br bzw. mit Inhibierungsvorgängen, die durch die Alkylhalogenide eingeleitet werden. Bei der Bestrahlung von CH<sub>4</sub> + HCOOH mit UV-Licht werden nach Vf. wahrscheinlich OH-Radikale frei, die mit CH<sub>4</sub> unter Bldg. von Methylradikalen reagieren. Rekombinationsprodd. derselben (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) konnten nachgewiesen werden. Optimale Temp. für Bldg. derselben war etwa 250°. Bei der Bestrahlung von CH<sub>3</sub>OH + CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> unterhalb 400° tritt keine Oxydation ein, so daß Vf. annimmt, daß durch die Bestrahlung keine Spaltung in OH- u. CH<sub>3</sub>-Radikale stattgefunden hat. Für die Rk. zwischen CH<sub>3</sub>J u. O<sub>2</sub> zu CH<sub>2</sub>O + OH + J oder zu CO + H<sub>2</sub>O + HJ wird bei Temp. zwischen 275 u. 350° eine Aktivierungsenergie von 29 kcal. gefunden. Kettenrk. wurde nicht beobachtet. Hingegen verläuft die Rk. zwischen CH<sub>3</sub>Br u. O<sub>2</sub> bei 290—350° in einem Kettenmechanismus mit 53 kcal. Aktivierungsenergie. Rkk. des Typs RCH<sub>2</sub>X + O<sub>2</sub> sollen für die Inhibierung der Methanoxydation verantwortlich sein. (Ann. Mines Belgique 46.



159—89. [Orig.: franz.], 365—96. [Orig.: niederl.] 1945/46, ausgeg. 1946. Inst. National des Mines.) GERHARD GÜNTHER. 8128

**Herlöv Jensen**, *Anwendung von Gas mit schwankendem Heizwert*. Vf. zeigt, wie in der Konstruktion von Gasbrennern auf Schwankungen des Heizwertes Rücksicht zu nehmen ist, u. weist auf den Einfl. der D. u. der von der Gas-Luft-Mischung abhängigen Verbrennungsgeschwindigkeit hin. Es werden verschied. Brennerkonstruktionen besprochen. (Gasteknikeren 33. 98—104. 21/3., 107—10. 7/4., 123 bis 129. 21/4. 1944.) R. K. MÜLLER. 8132

**W. L. McMorris jr.**, *Neue Entwicklungen in der Praxis der Kohlenwäsche*. Es werden konstruktive Angaben mit Lageplänen über moderne Kohlewäschereien gemacht. Diskussion. (Blast Furnace, Coke Oven, raw Mater. Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., Proc. 5. 2—15. 1946.) HOCHSTEIN. 8134

**H. C. Howard**, *Neue Verwendungsmöglichkeiten für Kohle*. Ausgehend von der Struktur u. der elementaren Zus. der Kohle bespricht Vf. die Methoden (Pyrolyse, Extraktion, Hydrierung, Oxydation u. auch Oxydation des Peches) des Abbaues der org. Substanz der Kohle zu einfacheren Verbindungen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 156—61. Febr. 1943.) H.-G. SCHÄFER. 8138

**Walter Fuchs, T. S. Polansky und A. G. Sandhoff**, *Oxydation von Kohle*. App. u. Meth. zur Oxydation werden beschrieben. Die Oxydationen wurden durchgeführt in einem Trockenofen bei 150°, in einem Drehofen bei 350°, dann mit bei 350° voroxydierter Kohle unter Umrühren mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{I})$ -Lsg. bei 150° bis zur Trockne (5% I auf Kohle berechnet), u. unter gleichen Bedingungen mit  $\text{HNO}_3$ . Die durch die Oxydation entstandenen, in Furfurol lösl. Prodd. betragen 90% u. mehr. Die Möglichkeiten der Darst. von aschefreien Kohlenprodd. werden diskutiert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 343—45. März 1943. Pennsylvania, Pa., State Coll.) BOYE. 8138

**B. B. Das und S. M. Banerjee**, *Untersuchungen an indischen Kohlen*. 8. Mitt. *Verkokung bei niedriger Temperatur*. (7. vgl. ROY u. GUPTA, Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 4. [1941.] 227; 6. vgl. C. 1946. II. 2421.) 12 Arten von ind. Kohle wurden bei 500 bis 550° in einem Horizontalofen während 7 bis 8 Std. verkokt. Die Wasser-Gehh. der Kohlen lagen zwischen 0,9 u. 4,8%, die Aschegehh. waren 9,1 bis 20,97%, die Werte für flüchtige Bestandteile lagen zwischen 20,55 u. 36,23%. Es werden tabellar. wiedergegeben die Ausbeuten von: Teer, Koks,  $\text{NH}_3$ , Gas, Pech, weiter die Siedeanalyse der Teere, die Mengen der phenol. u. bas. Bestandteile der Teerfraktionen, die Gehh. der Kokse an Asche, flüchtigen Bestandteilen, Kohlenstoff u. die Ausbeuten von Teer als Funktion des Wasser- u. flüchtigen Bestandteile-Geh. der Kohlen. Die Ergebnisse werden besprochen. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 5. 157—64. 1942. Calcutta, Univ., Coll. of Sci. and Technol., Dep. of Appl. Chem.) BOYE. 8140

**Allan Wetterholm**, *Ausbeuten und Charakteristiken von Holzkohle, die bei verschiedenen Temperaturen hergestellt wurde*. Nach einem ausführlichen Überblick von früheren Arbeiten über dies Thema werde die Ausbeuten u. Eigg. von Holzkohlen aus Erlen- u. Schwarzerlenholz, die bei Temp. von 250—1000° hergestellt wurden, mitgeteilt. Faktoren, die die Holzverkokung beeinflussen u. eingehend untersucht werden, sind folgende: Erhitzungsgeschwindigkeit, Haltezeit bei der Endtemp., Druck, Konstruktion der App., Feuchte u. Zus. des Holzes. Die Vers. werden mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 30°, resp. 15 u. 60° pro 15 Min. u. 2 bzw. 5 Std. Haltezeiten bei Atmosphärendruck u. einem Wassergeh. des Holzes von 10—18% u. 30—36% durchgeführt. Der Einfl. einer Lagerung an der Luft auf die Zus. der Kohlen wird an Hand von Analysen des Ascheg., der elementaren Zus. u. flüchtigen Substanzen, des Heizwertes diskutiert. Der hier aus dem Geh. an flüchtigen Substanzen bestimmte Verkokungsgrad steht in Übereinstimmung mit dem nach einer früheren Meth. des Vf. errechneten. Aus der graph. Darst. des C-Geh. u. Heizwertes in Abhängigkeit von dem Verkokungsgrad ergeben sich lineare Beziehungen. Vf. stellt noch eine beträchtliche Ausbeuterhöhung durch größeren Feuchtigkeitsgeh. des Ausgangsmaterials fest. (Ing. Vetensk. Akad., Handl. 1945. Nr. 183. 1—43.) JÄGER. 8140

**L. G. G. Warne**, *Weitere Beobachtungen über Hartholzkohlenpulver*. (Vgl. C. 1944. I. 1260.) Das mkr. Bild des Holzkohlepulvers von Apfel, Buchsbaum, Ginster, Weißdorn, Hainbuche, Platane u. Walnuß wird beschrieben. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 124. April 1944.) PH. FRESSENIUS. 8140

**Allan Wetterholm und Bertil Davidson**, *Schwefelbindungsvermögen von Holzkohle bei tiefen Temperaturen im Hinblick auf Oberflächengröße und Kohleherkunft*. Durch Dauerbehandlung von S-Kohle-Mischung bei 100° u. darüber wird ein dem Aussehen nach der Holzkohle ähnliches Prod. erhalten, in dem die Extrahierbarkeit des S gegenüber bestimmten Lösungsm. ( $\text{CS}_2$ , heißem Anilinöl (I) herabgesetzt ist. Der nicht extrahierbare Anteil (II) erhöht sich mit der Dauer der Behandlung. Er verändert sich mit der Kohlensorte, hat jedoch für jede Sorte ein Maximum für einen bestimmten Verkohlungsgrad, der bei Schwarzerle 50% beträgt. Bei 175° tritt S-Sättigung nach 20—25 Tagen ein. II wird etwas durch die Lösungsmeth. beeinflusst, bei der 3mal mit  $\text{CS}_2$ , 5mal mit I u. schließlich 3 Std. mit I auf dem Wasserbade behandelt wurde. Die S-Bindung findet ihre einfachste Erklärung in der Annahme der Bldg. von Oberflächenverb. ähnlich der zwischen C u. O. (I V A 17. 80—86. 1946.)

FÖRSTER. 8140

**Donald F. Othmer und George A. Fernstrom**, *Abbauende Destillation von Bagasse*. Die in der Rohrzuckerindustrie anfallende Bagasse (I) enthält 25—40% Cellulose, 6—10% Zucker u. 40—55% Wasser. Dest. aus einer Retorte unter Labor-Bedingungen bei Temp. bis 800° im Verlaufe von 2 bzw. 4 Std. ergab 40—50% Holzkohle (ber. auf trockene I), 20—30% Gesamtdestillat, 30—40% nicht kondensierte gasförmige Prodd., 5—7% Teer, 2—2,5% Essigsäure u. 0,5% Methanol. Im Vgl. mit Holz wird aus I wesentlich mehr Kohle u. viel weniger an den anderen Prodd. erhalten. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 312—17. März 1943. Brooklyn, Polytechn. Inst.)

ULMANN. 8140

**Erland Wiking Johnsson**, *Ein neuer Gasgenerator und Anwendungsversuch für Torf*. In Högenäs, Schweden, wurde ein Schwelgasgenerator erbaut, der einen nach oben über den eigentlichen Generator hinausragenden Trocken- u. Schwel-schacht aufweist. Am oberen Ende dieses Schachtes wird Schwelgas, aus dem eigentlichen Generator ein Klargas abgezogen. Bei Verarbeitung überschles. Steinkohle wird etwa  $\frac{1}{3}$  der Gesamtgasmenge als Schwelgas abgezogen. Bei Verarbeitung von Torf (Maschinentorf, Torfbriketts) muß infolge des höheren Wassergeh. alles Gas als Schwelgas abgezogen werden. Das Gas wird elektr. entteert u. wie üblich aufgearbeitet. Man erhält ein Gas (etwa 1,65 m<sup>3</sup>/kg) von 1375 kcal aus Maschinentorf u. von 1720 kcal aus Torfbriketts. Die Gase enthalten etwa 15%  $\text{CH}_4$ . Die Teerausbeute beträgt mit 5—6% etwa 75% der theoretischen (FISCHER-Retorte). Der Teer hat infolge eines hohen Paraffingeh. einen Stockpunkt von etwa 40°, während die überschles. Steinkohle einen wesentlich dünnflüssigeren Teer ergab. Eingehende Diskussion. (Bl. Bergshandterings Vänner 25. 460—504. 31/I. 1942.)

JÜRGEN SCHMIDT. 8140

**W. J. Savage**, *Verkokung der Kohle*. Allg. Grundlagen. (Proc. nat. Inst. Sci. India 6. 357—61. 22/8. 1940.)

ROSENDAHL. 8142

**C. L. Evans**, *Entstehung von Schwefelverbindungen während der Verkokung in einer Versuchsretorte*. Vgl. C. 1945. II. 445. (Gas J. 244' (96). 545—47. 26/10. 1944. Birmingham.)

F. SCHUSTER. 8142

**P. J. Wilson jr. und J. H. Wells**, *Chemische Kohleindustrie. Ziele und Schwierigkeiten*. Die Koks-gewinnung u. ihre neuzeitliche Ausgestaltung. Staubniederschlagung mit elektrostat. COTTRELL-Apparaten, Verbesserung der Scrubber, bessere Ausnutzung der Nebenprodd.  $\text{NH}_3$  u. Phenol, Verwertung des sauren Abfallschlammes. Der in der Kokerei anfallende Teer wird größtenteils raffiniert. Manche Teerprodd., wie z. B. Toluol, können leichter aus Petroleumprodd. erhalten werden. Saure Teerprodd. finden hauptsächlich bei der Herst. der Phenol-Formaldehydharze Verwendung. Die auf Basis von *Phthalsäureanhydrid* aufgebauten Alkydharze haben die Nachfrage nach Naphthalin sehr verstärkt. Die Herst. von *Nylon* u. *Buna S* erfordert große Mengen von Benzol. Bes. wichtig ist die Abscheidung u. Reinigung von Naphthalin, das in verschied. Reinheitsgraden hergestellt wird. *Methylnaphthaline* können zur Herst. von *Phthalsäureanhydrid* u. in der Fabrikation von Pflanzenwachsmitteln nutzbar gemacht werden. Auch höhere Phenole sind von der Kokereiindustrie herstellbar, ebenso *Carbazole*, wie die wichtigen *Vinylcarbazole*. Das im Teer vorkommende *Anthracen* wird meistsynthet. aus *Phthalsäureanhydrid* u. Bzl. hergestellt. An Leichtölen stellt die Kokereiindustrie Bzl., Toluol u. Xylol her, für die u. a. die Industrie des künstlichen Kautschuks u. des Nylons großen Bedarf hat. Die Abscheidung von bes. Bestandteilen des Leichtöls, wie *Cyclopentadien*, ist neuerdings gelungen. Aus dem *Solventnaphtha* kann *Styrol*, *Inden*, *Cumaron*, *Dicyclopentadien* usw. abgetrennt werden. Ammonsulfat u. andere Salze finden hauptsächlich in der Landwirtschaft Absatz. Das bei dem Verkoken



von Kohle entstehende Gas muß von HCN, Pyridin, organ. S usw. gereinigt werden. Die hygien. wünschenswerte Entfernung von CO ist nicht wirtschaftlich. CNS · NH<sub>4</sub> wird in den Scrubbern gewonnen. Olefine, Paraffine usw. sind gleichfalls aus dem Gas abscheidbar. (Chem. Engng. 53. 110—14. Dez. 1946. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.)

FRIEDEMANN. 8144

**Dragutin Strohal**, *Die Koksprobe im Kohlendioxidstrom im Rosetiegel*. Es wird empfohlen, die Verkokungsprobe in einem Rosetiegel (37 mm hoch, oben 31, unten 15 mm Durchmesser, Deckel 36 mm, Loch 7 mm, Zuleitungs-Gasrohr 15 mm tief in den Tiegel reichend, Gewicht mit Deckel ~ 13 g), im langsamen CO<sub>2</sub>-Strom (1—2 Blasen/Sek.) durchzuführen; der Tiegel wird kalt in den Ofen mit 1 g Kohlepulver eingesetzt u. 1/2 Std. bis auf 700° erhitzt, auf 200°, dann im Exiccator mit frischem NaOH abgekühlt, nach 1/2 Std. gewogen. Die Ergebnisse sind etwas höher als nach der Bochum-Meth., stimmen aber besser unter sich u. mit den Reduktionsergebnissen der Industrie überein, u. sind objektiver, da individuelle Faktoren ausgeschlossen sind. (Arhiv Kemiju [Arch. Chim.] 18. 81—86. 1946. Zagreb, Höhere Pädagog. Schule, Chem. Labor.)

V. WILPERT. 8144

**Louis Shnidman**, *Aschenstruktur in Koks*. Es wurden Dünnschliffe von Koks mit u. ohne Beimischung von Kohlenklein vor u. nach der Verbrennung untersucht. Die Verteilung u. Struktur der Aschen in bezug auf die verbrennlichen Bestandteile ist abhängig von der Struktur des ursprünglichen Kokes. 5% Kohlenkleinzusatz haben geringe Wrkg. auf die Struktur des entstehenden Kokes oder seiner Asche. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 1262—63. Dez. 1943. Rochester, N. Y., Gas and Electric Corp.)

BOYE. 8144

**E. J. Gardner**, *Bericht über das inländische Forschungsprogramm über die Auswahl von geeigneter leichtflüchtiger Koks-kohle zur Verwendung bei der Herstellung von Hüttenkoks*. Angaben werden gemacht über die Mischung verschied. amerikan. Kohlesorten zur Erzeugung eines guten Hochofenkokes. Es werden die Eig. des Kokes bezüglich Ausdehnung, Porosität, Festigkeit u. Abrieb angegeben. — Diskussion. (Blast Furnace, Coke Oven, raw Mater. Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., Proc. 5. 16—39. 1946. Inland Steel Co.)

HOCHSTEIN. 8144

**P. Schläpfer**, *Gasforschung und Gasverwertung*. Die Entw. der Gasforschung über Gasanalyse, Heizwertbest. u. physikal. Eig. von Einzelgasen u. Gasgemischen zur Best. des brenntech. Verh. der Gase wird gestreift. In einer vergleichenden Gegenüberstellung über theoret. errechnete Gasausbeuten u. verkäufliche Koks-mengen zur Gewinnung von 30 000 t Teer bei der Anwendung verschied. Konvertierungsverff. werden die Preisunterschiede aufgedeckt. (Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Monatsbull. 25. 3—7. Jan. 61—68. März 1945. Zürich.)

H.-J. KOCH/Essen. 8148

**Martin Ruhemann**, *Die Trennung von Gasgemischen*. Beschreibung der Trennungsverff. durch Kondensation mittels Tiefkühlung oder erhöhtem Druck u. durch Absorption. Beispiele: Abtrennung von Ar aus der Luft u. die Zerlegung von Koksofengas unter bes. Berücksichtigung der Bzl.-Gewinnung. Diskussion. (Ind. Chemist 18. 300—305. Aug. 1942.)

ECKSTEIN. 8156

**Martin Shepherd**, *Untersuchung eines carburierten Wassergases durch Zusammenarbeit mehrerer Laboratorien mit der amerikanischen Gesellschaft für Analysenmaterial*. Ausführlicher Bericht über die Parallelunters. von 24 Laboratorien. In Schaubildern u. Tabellen werden die Ergebnisse ausführlich dargestellt. (J. Res. nat. Bur. Standards 36. 313—49. März 1946.)

ROSENDAHL. 8158

**H. K. Whalley**, *Die Herstellung einer aktiven Schwefelreinigungsmasse aus Abfalleisenoxyden*. Vf. führte Unters. über Aktivität, Kapazität u. Regenerierbarkeit von Katalysatoren für die Entfernung von H<sub>2</sub>S aus Gasen aus. Es gelang, aus den in der Al-Industrie anfallenden unreinen Eisenoxyden durch partielle Red. u. nachfolgende Oxydation gute Katalysatoren herzustellen. Die Durchführung der Aktivierung u. der Prüfung der Arbeitsweise der Katalysatoren wird eingehend beschrieben. Der Mechanismus der mit der Arbeit der Katalysatoren verbundenen Rkk. wird diskutiert. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 217—24. Aug. 1946. Hale, Cheshire, Wyke House.)

GERHARD GÜNTHER. 8172

**E. J. Dickinson**, *Die Konstitution des Straßenteers*. Teerproben von Vertikal- (I) u. Horizontalretorten (II) sowie von Koksöfen (III) wurden im Vakuum bei 250° destilliert u. die Rückstände durch Lösungsm. getrennt. Das ölige Destillat (I → III, 38,4 → 36,4%) enthielt krist. Anteile; in n-Hexan lösl. Teil A (31,2 → 29,2%),

braunes, plast. Harz, F. 40—50°; in Bzl. lösl., in n-Hexan unlösl. Teil B (21,6 → 14,6%), fester, brauner Körper, erweicht bei 150°; in Pyridin lösl., in Bzl. unlösl. Teil C<sub>2</sub> (5,7 → 8,0%), schwarz, spröde, Zers. vor dem F.; in Pyridin unlösl. Teil C<sub>1</sub> (3,1 → 11,6%), mattes, schwarzes Pulver. A, B u. teilweise C<sub>2</sub> sind in Nitrobenzol löslich. Mol.-Geww.: Destillat 195—207, A 262—295, B 389—424, C<sub>2</sub> 425 bis 592. Atomverhältnis C/H: Destillat 0,90 → 1,23; A 0,99 → 1,44; B 1,18 → 1,62; C<sub>2</sub> 1,38 → 1,77; C<sub>1</sub> 5,54 → 2,56. Das kryoskop. Verh. der höhermol. Fraktionen in Bzl. u. die Viscosität der Aufschwemmungen ihrer Dispersionen in Teerölen weisen auf eine mit dem Mol.-Gew. ansteigende Assoziation hin. Da im Elektronenmikroskop koll. Teilchen sichtbar sind, ist anzunehmen, daß Teer ein „assoziertes Kolloid“ ist, mit einem aus hochmol. KW-stoffen bestehenden Kern u. einer Solvationshülle niedrigmol. KW-stoffe. Die Micellen sind in einem öligen Medium ohne Phasendiskontinuität zwischen Medium u. Micellkernen dispergiert. I ist gegen Ausflockung mit Lösungsm. am widerstandsfähigsten wegen des höheren Anteils mittlerer Mol.-Gewichte. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 121—30. Mai 1945. West Drayton, Middlesex, Road Res. Labor.) STEINER. 8176

H. Schwartz und C. Greaves, *Die Gewinnung von Fichtenholzteer durch destruktive Destillation kanadischer Weichhölzer*. Aus den durch trockene Dest. II verschied. kanad. Weichhölzer bei Temp. bis 300° erhaltenen Destillaten wurde der Teeranteil abgetrennt u. durch erneute Dest. von niedrigsd. Beimengungen befreit. Der aus harzhaltigen Abfällen von Douglasfichte u. Weißtanne gewonnene Teer ist als Weichmacher für Naturkautschuk bei der Reifenherst. geeignet. Die Teerausbeute ist dem Harzgeh. der Hölzer proportional. (Dep. Mines Resourc., Canada, Forest Serv., Mimeogr. 135. 1—14. Febr. 1944. Ottawa, Forest Products Labors. of Canada.) SCHNELL. 8178

D. J. W. Kreulen und D. Th. J. ter Horst, *Die Reaktionsgeschwindigkeit im System Mineralöl-Sauerstoff. Beitrag zur Kenntnis der Stabilität von Ölen*. Zwischen den Ölegg. u. der Mol.-Struktur bestehen gewisse Beziehungen zu ihrer Oxydationsfähigkeit. Zu ihren Vers. verwendeten Vff. ein vollständig mit H<sub>2</sub> abgesättigtes medicin. Paraffinöl, das zu 36% aus Naphthenringen u. zu 63% aus Paraffinen mit Seitenketten bestand. Zu ihren Vers. verwendeten Vff. die App. von LUTHER u. PLOTNIKOW, die genau in ihrem Aufbau u. ihrer Arbeitsweise beschrieben wird. Zur Charakterisierung der Oxydation wurde die Bldg. von Dipolen best., weil die erste Wrkg. des O<sub>2</sub> in der Bldg. von polaren Gruppen besteht. Best. man die Zunahme der Dipolmomente bei konstanter Temp. in der Zeiteinheit, so erhält man einen Wert, der proportional zur Geschwindigkeit der Oxydation liegt. Die DK wurde in einem von Vff. entwickelten App. gemessen. Während der Oxydation bleibt die spezif. Streuung unverändert. Die Ergebnisse werden in Kurven u. Tabellen wiedergegeben. Wichtig ist eine möglichst schnelle Drehung des Rührers, damit der O<sub>2</sub> möglichst fein im Öl verteilt wird. Der erste Angriff des O<sub>2</sub> findet an den Seitenketten statt. Es entstehen Peroxyde, Aldehyde, Ketone, Säuren u. Wasser. Daraus bilden sie die Gleichung: 7 Öl + 6 O<sub>2</sub> → 9 polare Verb. + 5 Wasser. Vff. untersuchten auch die Einw. von Cu u. Sn. Die Rk. wird dadurch beschleunigt. Cu wird teilweise auf Grund von Korrosionen gelöst, doch glauben Vff. nicht, daß der Zusatz von organ. Cu-Verb. eine ähnliche Wrkg. ausübt wie metall. Cu. (J. Inst. Petroleum 27. 275—92. Juli 1941.) ROSENDAHL. 8186

C. H. Roland, *Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht für Naturgas-Rohöl-Mischungen*. Für ein Syst. aus den Komponenten „League City“-Naturgas/„Billings“-Rohöl wird eine zusammenhängende Reihe von Gleichgewichtskonstanten u. den zugehörigen Eigg. der beiden Phasen bei Drucken von 70 bis 700 at u. Temp. von 49—93° angegeben. Außer den Werten für Mischungen konstanter Komponentenzus. wurde auch der Einfl. auf das Gleichgewicht durch Veränderung in der Zus. gemessen, indem die fl. Phase aus dem Syst. bei schwach erhöhtem Druck abgetrennt u. dann durch entsprechende Verminderung des Druckes das neue Gas/Fl.-Gleichgewicht untersucht wurde. Im Orig. sind ausführliche Wertetafeln u. Diagramme aufgeführt. Bei höheren Drucken wurden aus der Gasphase gefärbte KW-stoff-Fraktionen erhalten. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 930—36. Okt. 1945. Bartlesville, Okla., Phillips Petroleum Co.) SAMMET. 8186

A. I. Levorsen, *Entwicklungstendenzen in der Erdölgeologie*. Überblick. (Smithsonian Instn. Publ., Rep. 1942. 227—34. 1943.) GEHLEN-KELLER. 8188

William B. Heroy, *Erdölgeologie*. Nach einem histor. Überblick über den Stand der Erdölgeologie im Jahre 1890 werden die modernen Probleme, bes. Herkunft



u. Wanderung des Erdöls, eingehend geschildert. — 101 Literaturangaben. (Smithsonian Instn. Publ., Rep. 1943. 161—98. 1944.) GEHLEN-KELLER. 8188

V. E. Barnes, P. E. Cloud jr. und L. E. Warren, *Das Devon von Zentraltexas*. Als häufiger Ölträger besitzen die Sedimente des Devons große Bedeutung. Sie wurden daher einer stratigraph. Unters. unterzogen, ihr Fossilinhalt u. petrograph. Befund bekanntgegeben u. die Grenzen gegenüber den Ellenburger Schichten u. den jüngeren Mississipp- u. Pensylvanienschichten festgelegt. (Univ. Texas Publ. 1943. 163—77. 1/1., ausgeg. 1946.) ZEDLITZ. 8188

Alphonse F. Forziati, Charles B. Willingham, Beveridge J. Mair und Frederick D. Rossini, *Kohlenwasserstoffe in der Benzinfraktion sieben typischer Rohöle, das gesamte Destillat bis 102° und die Aromaten bis 160° umfassend*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (F. D. ROSSINI u. Mitarbeiter, Proc. Amer. Petroleum Inst. Sect. III 23. [1942.] 7.; Oil Gas J. 41. [1942.] 106; Petroleum Refiner 21. [1942.] Nr. 11. 73; Petroleum Engr. 14. [1943.] 223 u. unveröffentlichter Berichte des Nat. Bur. of Standards) wurden 7 verschied. Muster durch direkte Dest. erhaltener Benzinfraktionen (straight-run gasoline) typ. Erdölorten zunächst mit Silicagel in Paraffin- u. Naphten-KW-stoffe einerseits u. Aromaten u. Nicht-KW-stoffe (vor allem S-Verbb.) andererseits getrennt. Durch dieses Verf. wird nach Abtrennung der S-Verbb. von den Aromaten durch weitere Absorption eine fast vollständige Isolierung der KW-stoffe ermöglicht. Von jedem Rohöl wurden bis 102° 550 Fraktionen des Paraffin- Naphten-Anteils u. bis 160° 100 Fraktionen des Aromatenanteils bei 770 mm in Spezialkolonnen isoliert. Ihre Identifizierung erfolgte durch Best. des Brechungs-Index. — Die Benzinfraktionen verschied. Rohöle enthalten charakterist. relative Mengen an n. Paraffinen, Isoparaffinen, Alkylcyclopentanen, Alkylcyclohexanen u. Aromaten. Innerhalb dieser Gruppen kommen die einzelnen KW-stoffe in den gleichen Größenordnungen vor. Die Arbeitsergebnisse werden durch zahlreiche Diagramme u. Tabellen erläutert. (J. Res. nat. Bur. Standards 32. 11—36. Jan. 1944.) STEINER. 8192

H. L. Lichte, W. W. Crouch und E. D. Thomas, *Stickstoffverbindungen in Erdöldestillaten*. 24. Mitt. *Isolierung und Identifizierung einer C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N-Base aus californischem Erdöl*. (23. vgl. SCHENCK u. BACILEY C. 1942. I. 2351, vgl. auch SHIVE u. Mitarbeiter, C. 1943. I. 1540.) Vff. isolieren aus californ. Erdöl eine Base C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N, die durch eine Reihe von Rkk. als *dl-2-sec.-Butyl-4.5-dimethylpyridin* (I) identifiziert wird. So gibt Kondensation von I mit Benzaldehyd ein Monoadditionsprod., wodurch Bindung einer CH<sub>3</sub>-Gruppe in 2-, 4- oder 6-Stellung des Pyridinringes bewiesen wird. DaI mit Essigsäureanhydrid nicht kondensiert (keine Pikolidbildg.), werden 2- u. 6-Stellung ausgeschieden. Ozonisierung von I führt zu *Diacetyl* u. beweist Ggw. von 2 benachbarten CH<sub>3</sub>-Gruppen. Aus den Ozonisierungsprod. außerdem isoliertes *dl-Methyläthyllessigsäureamid* (IV) beweist die Ggw. einer sek. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Gruppe in der 2-Stellung. Oxydation von I mit KMnO<sub>4</sub> führt zu *Pyridin-2.4.5-tricarbonsäure* (V). Neben I werden noch geringe Mengen von 2 weiteren Basen C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N (II) u. C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>N nachgewiesen, die aber beide nicht näher untersucht werden konnten.

Versuche: Isolierung von *dl-2-sec.-Butyl-4.5-dimethylpyridin* (I), C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N, aus 6,8 Liter (aus der Leuchtölfraction von californ. Rohöl erhaltenen) Rohbasen von Kp. 210—213°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4982—1,5040, durch stufenweise Extraktion der wss. Hydrochloride mit Chf. u. (nach Abdampfen des Lösungsm.) Regeneration mit wss. NaOH mit nachfolgender Kolonnendest.; Kp.<sub>20</sub> 99—103°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4922—1,4904; 2 Liter. Davon 190 g vom n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4916 nach Verdünnung mit 500 cm<sup>3</sup> PAe. in bes. konstruierter App. (Zeichnung) mit 1,5 n HCl fraktioniert, extrahiert u. daraus I mit 1,5 n NaOH wieder regeneriert. Reinigung der Base über das *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, F. 127—128° (A. u. verd. CH<sub>3</sub>COOH). Daraus mit konz. NH<sub>4</sub>OH das freie I, Kp.<sub>752</sub> 214°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4947; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8991. — Kondensation von 2 g I mit 4 g Benzaldehyd (VI) bei Ggw. von 0,5 g ZnCl<sub>2</sub> (24 Std. bei 200° im Bombenrohr) u. das dunkle, viscose Reaktionsprod. mit 2 n HCl ausgeschüttelt (nicht umgesetztes I abgetrennt). Nach Extraktion des Rückstandes mit Ae. (Abtrennung von nicht umgesetztem VI) wird mit NaOH alkal. gemacht u. nach Abtrennung u. Lsg. in A. mit Pikrinsäure in A. versetzt. 3 g *Pikrat*, C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, F. 143°. — Kondensation von 1,7 g I mit 10 g Essigsäureanhydrid (8 Std. bei 210° im Bombenrohr) führt nicht zum Pikolid. — Ozonisierung von 4 g I in 20 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> (bei 0° 4 Std. mit 10%ig. O<sub>3</sub> [1200 cm<sup>3</sup> je Std.]) gibt 250 mg *dl-Methyläthyllessigsäureamid* (IV), C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ON, F. 112° (Bzl.—PAe.). Das Ozonid mit W. zersetzt u. mit p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid versetzt gibt *Diacetyl-p-nitrophenylsazon*, dunkelrote Kristalle, F. 332° (Zers.) aus Nitro-

benzol. — Oxydation von 10 g I mit 2%ig. alkal.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. u. (nach Red. des überschüssigen  $\text{KMnO}_4$  mit  $\text{HCHO}$ ) mit  $\text{HNO}_3$  neutralisiert. Daraus mit  $\text{AgNO}_3$  ein flockiger Nd., dieses *Ag-Salz* abfiltriert, in  $\text{NH}_4\text{OH}$  gelöst, mit  $\text{HNO}_3$  fraktioniert, wieder ausgefällt u. aus dieser Suspension mit  $\text{H}_2\text{S}$  alles  $\text{Ag}$  als  $\text{Ag}_2\text{S}$  ausgefällt. Aus der eingeeengten Fl. weiße Kristalle von *Pyridin-2.4.5-tricarbonsäuremonohydrat* (VII),  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , F. 242—243° (Zers.), aus verd.  $\text{HCl}$ ; zwecks N-Best. wird VII bei 120° entwässert zu freier *Pyridin-2.4.5-tricarbonsäure* (V),  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N}$ . V ist in W. vollständig lösl. u. gibt mit  $\text{FeSO}_4$ -Lsg. dunkelrote Färbung, spaltet beim Erhitzen bis 170° nicht nennenswert  $\text{CO}_2$  ab ( $\text{CO}_2$ -Abspaltung oberhalb 140° charakterist. für Pyridin-2.3.6-tricarbonsäure) u. bildet auch nach 2std. Kochen mit Essigsäureanhydrid kein (in Chlf. lösl.) *Cinchomeronsäure-Anhydrid* (Bldg. des letzteren Charakteristikum für Pyridin-2.3.4-tricarbonsäure). — Isolierung einer Base  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$  (II) aus 80 g einer Zwischenfraktion,  $\text{Kp}_{20}$  101°,  $n_D^{20}$  1,4904 u. fraktionierter Ae.-Extraktion. Daraus das *Pikrat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_4$ , F. 174° (verd. A. u. verd.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Daraus mit konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$  die freie II,  $\text{Kp}_{754}$  214°,  $n_D^{20}$  1,4832. — Neben II wird noch eine Base  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}$  (III) gefunden, die als *Pikrat*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_4$ , gelbe Nadeln vom F. 121°, isoliert wird. Die von II u. III anfallenden Mengen sind aber für eine Identifizierung nicht ausreichend. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2753—55. Dez. 1942. Austin, Tex., Univ., Chem. Labor.) KLASKE. 8192

John Griswold, J. W. Morris und C. F. Van Berg, *Reine Kohlenwasserstoffe aus Erdöl. Entwicklung halotechnischer Laboratoriums-Sieb- und Fraktionierkolonnen.* (Vgl. C. 1951. I. 387.) Konstruktionsdaten u. Leistung einer 1,5 u. einer 2 Zoll Sieb- und Fraktionierkolonne werden angegeben. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 1119—23. Dez. 1944.) SYDOW. 8194

L. C. Jones jr., R. A. Friedel und G. P. Hinds jr., *Neopentan in den Butanen von Erdölraffinerien.* Vff. entwickeln eine spektrophotometr. Meth. zur quantitativen Analyse von Gemischen der folgenden KW-stoffe (in Klammern deren Infrarotabsorption in  $\mu$ ): *Propan* (9,35), *Isobutan* (8,46), *n-Butan* (13,70), *Neopentan* (2.2-Dimethylpropan; I) (7,96) u. *Isopentan* (9,65). Die Meth. wird an synth. Gemischen der genannten KW-stoffe erprobt, die mittlere Abweichung der gefundenen Werte von den gegebenen beträgt  $\pm 1,8\%$ . I kann selbst bei niedrigen Konz. ( $< 8$  Mol.-%) bis auf  $\pm 0,1$  Vol.-% genau bestimmt werden. In der aus obigen KW-stoffen bestehenden Flüssiggasfraktion eines durchschnittlichen Osttexas-Rohöles ist I zu 0,6 Mol.-% enthalten, was etwa 0,03 Vol.-% des Ausgangsrohöles entspricht. Das Infrarotabsorptionsspektr. von I für den Bereich 2,0—15,0  $\mu$  wird als Diagramm gegeben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 349—51. Juni 1945. Houston, Tex., Shell Oil Co. Inc., Houston Refinery Res. Labor.) KLASKE. 8194

A. Gillet und G. Dauvister, *Systematische Untersuchungen über die Pyrolyse eines Öles zwischen 340 und 900°.* 3. Mitt. *Pyrolyse in strömendem Wasserstoff.* (Vgl. C. 1944. II. 716.) Die Pyrolyse wurde in strömendem reinem  $\text{H}_2$  durchgeführt. Der  $\text{H}_2$  erwies sich als vollkommen inaktiv. Eine eindeutige Erklärung hierfür konnten die Vff. noch nicht geben. (Bull. Soc. chim. belges 54. 5—9. Jan./März 1945. Lüttich.) ROSENDAHL. 8196

A. Gillet und J. Willemme, *Systematische Untersuchungen über die Pyrolyse eines Öles zwischen 340 und 900°.* 4. Mitt. *Stufenweise gesteigerte und vergleichende Pyrolyse der Öle zur Bestimmung der Herkunft der Öle.* (3. vgl. vorst. Ref.) Aus den Vers. der Vff. geht hervor, daß die durch die Pyrolyse bei den Ölen hervorgerufenen Veränderungen die gleichen sind, wie die, die im Laufe geolog. Zeitalter in der Erde hervorgerufen werden. Vff. kommen weiter zu dem Schluß, daß das Erdöl als Endprod. der Umwandlung der Cellulose zu betrachten ist. (Bull. Soc. chim. belges 54. 169—80. April/Aug. 1945. Lüttich, Univ., Labor für Angew. Chem. der Ind. d. Kohle.) ROSENDAHL. 8196

C. M. Cawley und C. C. Hall, *Die Reaktionen des Cyclohexans und Dekahydronaphthalins beim hydrierenden Cracken.* Die Hydrierung von Steinkohlenteerölen mit den heute verfügbaren sehr aktiven Katalysatoren führt zu leichten, aus etwa gleichen Teilen Polymethylenen u. Paraffinen bestehenden KW-stoffen. Die Bldg. der Paraffin-KW-stoffe erfolgt beim Cyclohexan (I) über eine Isomerisierung zu Methylcyclopentan, Aufspaltung des Ringes u. Isomerisation der hierbei entstehenden Paraffine; beim Dekahydronaphthalin (II) analog über die Dicyclononane u. Dicyclooktane u. Ringaufspaltung zu Dekanen u. weiterer Isomerisation. Als Katalysatoren werden Mo-Dioxyd auf Tonerde, Mo-Disulfid auf Tonerde u. reines gekörntes Mo-Disulfid oder W-Disulfid verwendet. Die Ausführung der Crackverss.



mit Bzl., Phenol, I u. II wird beschrieben. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 33—39. Febr. 1944. East Greenwich, Fuel Res. Station.) SYDOW. 8196

**W. Klempt**, *Die Hydrierung von Magerkohle (Anthracit)*. Anthracit als wasserstoffarme u. nicht zum Schwelen u. Verkoken geeignete Kohle wird durch leichtes Anhydrieren in eine „jüngere“ Kohle umgewandelt. Die Katalysatoren werden durch Basenaustausch in die sulfurierte Kohle eingebaut. Wirksam waren Sn- u. Ni-Katalysatoren. Die Hydrierung erfolgt bei ca. 400° u. 280—330 atü u. führt zu einer den natürlichen Fett- u. Gaskohlen sehr ähnlichen Kohle. (Ber. Ges. Kohlentechn. 5. 273—80. Jan. 1942.) SYDOW. 8198

**J. G. King**, *Die Erzeugung von Teeren und Ölen aus Kohlen*. (Vgl. C. 1945. II. 1861.) Verss. mit Fließkohle auf Schiffen haben gezeigt, daß Brennstoffe dieser Art für Schiffskessel wegen des zu kleinen Brennraumes nicht geeignet sind. Die Hydrierung von Kohle zwecks Gewinnung von Kraftstoffen wird an Hand von Bildern, Diagrammen u. Tabellen, bes. vom wirtschaftlichen Standpunkt, besprochen. Die Pb-Empfindlichkeit der erhaltenen Benzine, die in ihrer elementaren Zus. angegeben sind, wird angeführt. (Engineering 158. 318—20. 20/10. 1944. London, Junior Institution of Engineers.) K. O. MÜLLER. 8198

**Karl-Ivar Skärblom**, *Untersuchung über Hydrierung von Kienteerölen*. In einem Drehautoklaven läßt sich ein mit 10% Bleicherde raffiniertes Kienteeröl mit RANEY-Ni (1 Gew. %) bei 225° u. 100 atü innerhalb 3½—4 Std. zu einem Öl mit SLIGH-Zahl unter 10 hydrieren, ohne Vorraffination ist dies nur bei erheblich längerer Hydrierdauer möglich. Eine weitere Herabsetzung der SLIGH-Zahl läßt sich durch Erhöhung der Katalysatormenge erreichen. (I V A 1944. 25—34. 15/2.) R. K. MÜLLER. 8198

**Senzo Hamai, Shiro Hayashi und Kiyoshi Shimamura**, *Physiko-Chemische Untersuchungen über den katalytischen Mechanismus*. 8. Mitt. *Über die Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer-Tropsch unter spezieller Berücksichtigung der Lebensdauer von Katalysatoren*. (6. vgl. Bull. chem. Soc. Japan 17. [1942.] 339.) 2 Katalysatoren folgender Zus.: Co + 15% ThO<sub>2</sub> + 100% Kieselgur u. Co + 12% U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> + 2,5% Cu + 100% Kieselgur wurden zuerst in der Atmosphäre 2 Std. bei 400° erhitzt u. dann 5 Std. bei 350° mit H<sub>2</sub> reduziert. Die Lebensdauer dieser Katalysatoren wurde best. durch Gaskontraktion nach Überleiten eines Synthesegases (CO:H<sub>2</sub> = 1:2) in der Menge von 4 Liter/Std. bei 225°. Wiedergabe der zahlreichen Versuche. (Bull. chem. Soc. Japan 17. 451—61. Okt. 1942. Dairen, South Manchuria Railway Co., Central Lab. [Orig.: engl.]) K. O. MÜLLER. 8200

**Senzo Hamai, Shiro Nayashi und Kiyoshi Shimamura**, *Physiko-Chemische Untersuchungen über den katalytischen Mechanismus*. 9. Mitt. *Über die Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer-Tropsch unter spezieller Berücksichtigung von besonderen Katalysatoren*. (8. vgl. vorst. Ref.) Ausführliche Vers.-Berichte über Synthesergebnisse unter Verwendung von Katalysatoren aus Co, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Mn, Cu u. Kieselgur u. bes. Berücksichtigung der Rk.-Temp., Gasgeschwindigkeit, Vorbehandlung der Katalysatoren, Verwendung von die katalyt. Aktivität fördernden Stoffen wie U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> u. Mn. n<sub>2</sub><sup>0</sup>, D., vermutliches Mol.-Gew. u. Elementaranalyse der erhaltenen Prodd. sind tabellar. wiedergegeben. (Bull. chem. Soc. Japan 17. 463—77. Nov. 1942. [Orig.: engl.]) K. O. MÜLLER. 8200

**Senzo Hamai**, *Physiko-Chemische Untersuchungen über den katalytischen Mechanismus*. 10. Mitt. *Über die Reaktionsprodukte bei der Fischer-Tropsch-Synthese*. (9. vgl. vorst. Ref.) Die unter Verwendung eines Gemisches aus Co, CeO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu u. Kieselsäure in wechselnder Zus. bestehenden Katalysatoren gewonnenen fl. KW-stoffe werden je nach Anfall in der ersten oder zweiten Kältefalle untersucht. Außer der n<sub>2</sub><sup>5</sup>, der D.<sub>2</sub><sup>5</sup>, dem Mol.-Gew. u. der elementaren Analyse (C u. H) wurde die Fraktion einer Dest. in einem Spezialapp. unterworfen. Die leichteren KW-stoffe, die unter Verwendung eines Gemisches aus CO<sub>2</sub> u. A. gekühlt worden sind, enthalten bes. die C<sub>6</sub>—C<sub>8</sub> KW-stoffe, während die mit W. gekühlte schwerere Fraktion die C<sub>9</sub>—C<sub>13</sub> KW-stoffe enthält. Diagramme u. Tabellen mit allen Vers.-Ergebnissen im Original. (Bull. chem. Soc. Japan 18. 369—75. Okt. 1943. Dairen, South Manchuria Railway Co. [Orig.: engl.]) K. O. MÜLLER. 8200

**S. R. Craxford**, *Die Rolle des Anregers in den Beschleunigern der Fischer-Tropsch-Synthese*. Bei den Co-Beschleunigern wird durch Zugabe von Th u. Kieselgur die Wrkg. des Co nicht gesteigert, doch die Bldg. von Co-Carbidern gefördert. Bei der Anwendung von Co-Beschleunigern besteht große Neigung der Carbidbldg., so

daß für eine Red. dieser Carbide gesorgt werden muß, falls Öl erzeugt werden soll. (Trans. Faraday Soc. 42. 580—85. Aug. 1946. Greenwich, Fuel Res. Stat.)

ROSENDAHL. 8200

C. T. Kautter, *Die Verwertung von niederen aliphatischen Kohlenwasserstoffen*. Übersicht über die techn. Gewinnung u. Verwertung niederer aliph. KW-stoffe unter bes. Berücksichtigung der deutschen Situation während des Krieges. (Chemie 56. 225—30. 21/8. 1943., Darmstadt, Röhm & Haas.)

LEHWALD. 8200

Whitney Weinrich, *Alkylierte Kresole aus Raffineriegasen*. Beschreibung der halbtechn. u. techn. Durchführung der Alkylierung einer Kresolfraktion (m- u. p-Kresol) aus Steinkohle mit einem techn. Butan-Buten-Gemisch u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Katalysator. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 264—72. März 1943.)

SYDOW. 8200

N. Je. Wischnewski und R. D. Obolenzew, *Hochtemperaturreinigung von schwefelhaltigem Benzin*. Vff. arbeiten für die Entschwefelung von Bzn. unter gleichzeitiger Erhöhung der Octanzahl ein kombiniertes Verf. aus. Als wirksamste Meth. erweist sich die Behandlung mit 1,5 % konz. (96 %ig.) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit anschließender red. Wärmebehandlung bei 400—465°, Waschung mit Lauge u. Destillation. Der S-Geh. wird dabei von 0,44 auf 0,004—0,0015 % herabgesetzt bei Erhöhung der Octanzahl von 69,5 auf 87—88. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. 881—89. Sept. 1946. Vers.-Fabrik Chimgar.)

R. K. MÜLLER. 8204

S. Stanley Lukofsky, *Das Mischen von Flugbenzinbestandteilen*. Es werden die mathemat. Grundlagen erörtert, die für das Mischen von Fl. abgebend sind, wenn das Vol. eines der Gemischbestandteile bekannt ist. Bes. wird das Mischen von Flugbznn. besprochen, deren Behandlung ziemlich allg. gehalten ist. Es wird festgestellt, daß die physikal. Eigg. gradlinig proportional dem volumetr. u. mol. Geh. der Bestandteile in der Mischung sind. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 1085—87. Dez. 1944. Houston, Tex., Eastern States Petrol. Comp.)

ROSENDAHL. 8204

Lester Steffens und D. P. Heath, *Selbsttätiges Destilliergerät zur Untersuchung von Motorenbenzin*. Beschreibung eines Gerätes (Abb.) zur selbsttätigen Dest. von Fl. (bes. Bzn.), das die einzelnen Fraktionen sammelt u. die Dest.-Kurve aufzeichnet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 525—27. 19/8. 1944. Brooklyn, N. Y., Socony-Vacuum Oil Co., Inc.)

WESLY. 8204

N. G. Chatterji und R. S. Saxena, *Eine Untersuchung über die physikalischen und chemischen Eigenschaften einiger Mischungen aus indischen Erdölartern und Alkohol*. Verwendet wurden 2 Arten von Alkoholen: A. (I), erhalten im Laboratorium durch Dest. von rektifiziertem A. über Kalk, u. A. (II), erhalten durch azeotrop. Behandlung eines aus einer Zuckerraffinerie gewonnenen Materials. I u. II waren 99,8 %ig. (Vol.), I enthielt 0,0004 g Essigsäure (III)/100 cm<sup>3</sup> A., II enthielt 0,0006 g III. Die Petroleum(IV)-Arten hatten D.-Werte (bei 15,56°) zwischen 0,7263 u. 0,7384. Untersucht wurden die Abhängigkeiten von D. der Gemische (20 % u. 25 % A.) von der Temp. (1,3, 25, 30, 35, 45°) u. die Vol.-Veränderung beim Mischen der Komponenten. Zwischen 19 u. 26 Vol.-% A.-Beimischung tritt bei 20 % eine höchste Vol.-Verringerung von 0,3 % ein. Weiter werden Destillationskurven aufgestellt von IV-Arten u. Mischungen aus A. u. IV. Die Zugabe von A. zu IV führt zu einer Erhöhung des Dampfdruckes nach REID. Der Harzgeh. (mg/100 cm<sup>3</sup>) wurde ermittelt bei IV, A. u. Mischungen. Schließlich wurden die W.-Toleranzen bei 0° für verschied. Mischungen festgestellt. Für alle Mischungen mit 25 % A. liegt der Wert bei etwa 1 %, für die Mischungen mit 20 % A. ist der Wert geringer. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 5. 30—41. 1942. Cawnpore, H. B. Technol. Inst.)

BOYE. 8204

Juan Novell Cost, *Die Erscheinung des Klopfens bei Explosionsmischen*. Kurze Übersicht über die vorhandenen Theorien. (Metalurgia y Electr. 8. Nr. 77. 23—24. Jan. 1944.)

AMBERGER. 8206

L. W. Dickey und Roy Henry, *„Gum“-Gehalt von Destillat-Dieselölen*. Vff. beschreiben eine empir. Meth. zur Best. von „Gum“ durch Verdampfen des Öls unter festgesetzten Bedingungen. Der gleiche Test wird an mit u. ohne Katalysatoren in der Bombe gealterten Ölen durchgeführt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 710—11. Nov. 1944. Richmond, Calif., Standard Oil Comp. of Calif.)

FLACH. 8212

Martin A. Elliott und L. B. Berger, *Verbrennung im Dieselmotor. Wirkung der Zugabe von gasförmigen Kraftstoffen zu der Ansaugluft*. Eingehende Prüfstandsverss. über die Verbrennung in Dieselmotoren an Hand der Analysen von Auspuffgasen.



Aus diesen Daten vermuten Vff., daß eine hochgradige Verbrennung wahrscheinlich nur in solchen Regionen stattfindet, in denen die örtliche Konz. des Kraftstoffes gleich ist einem bestimmten Minimalwert, der analog ist der unteren Grenze der Zündfähigkeit. Regionen, in denen die Konz. unterhalb dieses Minimalwertes liegt, werden als übermagert bezeichnet, so daß eine Entzündung darin nicht auftritt, obwohl eine unmittelbare Oxydationsrk. stattfindet. Die Bedeutung dieser lokalen übermagerten Regionen als Quelle von CO u. Aldehyden im Auspuffgas u. damit der Tatsache, daß das Kraftstoff:Luft-Verhältnis geringer ist als der chem. richtige Wert, gibt Vff. die Veranlassung, die Konz. des Kraftstoff:Luft-Verhältnisses zu ändern u. zu diskutieren. Das bei der Analyse von mit Naturgas angereicherter Ansaugluft im Auspuffgas gefundene NO bei verschied. Lauf- u. Belastungsbedingungen zeigt den Vff., daß eine solche Rk. nur in Regionen intensiver Verbrennung stattfinden kann. Weiter fanden Vff., daß der Ansaugluft zugesetztes Naturgas unverbrannt im Auspuff nachgewiesen wurde; dies führen Vff. auf kalte Zonen im Verbrennungsraum zurück. Die durchgeführten Verss. genügen Vff. nicht, um endgültige Schlüsse zu ziehen, die meisten Angaben beruhen auf Vermutungen, die sie an den gefundenen Analysen-Ergebnissen anstellen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1065—71. Sept. 1942. Pittsburgh, Pa., U. S. Bureau of Mines, Central Exp. Stat.)

K. O. MÜLLER. 8212

S. K. Roy und S. S. Ghosh, *Heizöl aus inneren Jharia-Kohlen*. Die Kohle wurde in einer bes. Retorte verschwelt u. das anfallende Gas u. Öl eingehend untersucht. Die Ergebnisse sind in ausführlichen Tabellen wiedergegeben. (Proc. nat. Inst. Sci. India 6. 363—82. 22/8. 1940.)

ROSENDAHL. 8216

John D. Piper, A. G. Fleiger, C. C. Smith und N. A. Kerstein, *Flüssige Dielektrika. Durchschlagkraft, Leitfähigkeit und Polarität von Systemen mit Gehalten an Schwefel- und Stickstoffverbindungen in flüssigem Paraffin*. Es wurden Bestimmungen der Durchschlagkraft, Leitfähigkeit u. Polarität von fl. Paraffin mit geringem oder hohem Geh. an S- u. N-Verbb. durchgeführt. Diese Verbb. werden in Isolierölen angetroffen oder entstehen während des Betriebes. Homogene Lsgg. von Laurylsulfonsäure u. solche von Prodd., die durch Rkk. zwischen Basen u. Säuren im fl. Paraffin entstehen, hatten hohe Durchschlagkraft u. große Leitfähigkeit. Rk.-Prodd. zwischen Basen u. Säuren erzeugen bei geringerer Konz. eine hohe Durchschlagkraft, gute Leitfähigkeit u. zeigen eine Polarität, die ungefähr den Wert haben, die durch äquimol. Mischungen von Basen u. Säuren allein erzeugt werden. In höheren Konz. waren die Werte bedeutend höher als diese ungefähren. Die Konz. von Laurylsulfonsäure u. der Rk.-Prodd., die bei hohen Durchschlägen entstanden waren, waren größer als die Konz. von Asphalt u. asphaltartigen Verbb., die durch Durchschläge in Isolierölen ähnlicher Stärke entstehen. Es wird angenommen, daß die lösl. Basen oder deren lösl. Salze, die in geringer Konz. aus den N-Verbb. der Isolieröle gebildet werden, beitragen können, die Durchschläge zu erhöhen. Lösl. Sulfonsäuren, die aus den S-Verbb. der Isolieröle entstehen, scheinen kaum zur Erhöhung der Durchschläge beizutragen. Homogene Lsgg. der zurückbleibenden Verbb., wie z. B. O-Verbb., haben geringe Durchschlagkraft u. Leitfähigkeit, selbst wenn sie in höherer Konz. vorliegen als die entsprechenden der S- u. N-Verbindungen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1505—09. Dez. 1942.)

ROSENDAHL. 8218

A. G. Assaf und J. C. Balsbaugh, *Mineral-Isolationsöle. Einfluß von Beimengungen auf elektrische und chemische Stabilität*. Vff. untersuchen den Einfl. der im Mineralöl befindlichen, nicht zur Gruppe der KW-stoffe gehörenden, vornehmlich S enthaltenden Verbb. im Vgl. zu Oxydationsinhibitoren bei einer zeitlich begrenzten Oxydation. Sie konnten nachweisen, daß diese natürlich vorhandenen Inhibitoren bzw. einige Zehntel % zugesetzte Beimengungen das Verh. des Öles gegenüber O<sub>2</sub> wesentlich beeinflussen sowie die Änderung von Isolierwrg. u. dielekt. Eigg. bewirken. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 909—16. Aug. 1943. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.)

W. MEYER. 8218

—, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an Kohlenwasserstoffen und Schmierstoffen*. Analytisches, Oxydation, Vorbereitung für physikal.-chem. Unterss., physiko-chem. Unterss., Anwendung in der Praxis. (Publ. sci. techn. Ministère Air, Bull. Serv. techn. 1945. 1—69.)

ROSENDAHL. 8220

S. K. Talley und R. G. Larsen, *Reinigungswirkung von Schmierölen*. Die Bedeutung der Reinigungswrg. von Schmierölen bzgl. der Entfernung von Ruß u. anderen Ablagerungen in Verbrennungsmotoren wird besprochen. Nach folgenden 4 Methoden kann die Reinigungswrg. von Schmierölen best. werden: Chromato-

graph. durch Best. der Eindringtiefe von in Öl suspendiertem Lampenruß in Sand, durch Filtration von mit Asphalteneu versetzten Ölen, durch Asbest u. durch Zentrifugieren u. nach einer auf der Beziehung zwischen dem Grad der Dispersion unlösl. Stoffe u. der Durchlässigkeit für IR-Strahlung beruhenden Methode. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 91—95. 15/2. 1943. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) R. MATNER. 8220

Mildred M. Hicks-Bruun, Bruce L. Ritz, Robert E. Ledley jr. und Johannes H. Bruun, *Mineralöloxydation*. Vff. benutzten zur Best. der Oxydierbarkeit von Mineralschmierölen eine App., die es gestattet, die Öle unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen mittels Luftsauerstoffs zu oxydieren u. die dabei gebildeten festen, fl. u. gasförmigen Oxydationsprodd. zu analysieren. Die App. besteht aus einer Anlage zur Reinigung, Messung u. Beheizung der Luft, aus dem mit Rührwerk ausgerüsteten Oxydationsgefäß sowie Vorlagen zum Auffangen der Reaktionsprodukte (Abb.). Die Ölproben werden 8 bis 32 Std. bei 175° unter 2 mm Hg Überdruck durch die gereinigte, vorgeheizte Luft (Strömungsgeschwindigkeit 0,5 Liter/Min.) oxydiert. Alle 2 Std. erfolgen Probenahmen u. Prüfung auf öl- u. wasserlös. Stoffe, H<sub>2</sub>O u. CO<sub>2</sub>. Jede Std. wird der O<sub>2</sub>-Geh. des Restgases ermittelt. Außerdem wird der ölnösl. Schlamm durch Filtration, der öllösl. durch Propanfällung bestimmt. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Bestimmungen (O<sub>2</sub>-Aufnahme, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, Schlamm u. Viscositätserhöhung) liegt etwa bei 6%. — 1 paraffinbas. u. 8 naphthenbas. Öle wurden untersucht u. dabei gefunden, daß stark ausraffinierte Öle mehr O<sub>2</sub> absorbieren als Normalraffinate, außerdem bilden erstere bei der Oxydation mehr H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> u. Verseifbares, dagegen weniger Schlamm. Es wird eine lineare Abhängigkeit der absorbierten O<sub>2</sub>-Menge von der H<sub>2</sub>O- u. CO<sub>2</sub>-Bldg. beobachtet. 3 verschied. Oxydationsvorgänge werden diskutiert, bei denen keine gasförmigen Prodd., H<sub>2</sub>O als einziges gasförmiges Prod. oder H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> u. a. entstehen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 562—68. Juni 1944.) MEINE. 8220

G. H. Denison jr., *Oxydation von Schmierölen. Wirkung von natürlichen Schwefelverbindungen und von Peroxyden*. Entfernt man aus einer KW-stofffraktion von Schmieröl, bestehend aus Naphthenen mit Bzl.- u. Naphthalin-Homologen, ohne sonstige Änderung die natürlich darin enthaltenen S-Verbb., so verlieren sie die Resistenz gegen Oxydation. Ihre Stabilität gegen Oxydation ist also lediglich bedingt durch kleine Mengen natürlicher S-Verbindungen. Bei deren Abwesenheit setzt autokatalyt. Oxydation der KW-stoffe ein. Die dabei gebildeten Peroxyde werden durch Rk. mit den natürlichen S-haltigen Inhibitoren reduziert. Die organ. Peroxyde best. auch die Metallkorrosion, in dem sie dieses oxydieren u. die Oxydschicht dann durch Säuren abgelöst wird. Dem entspricht es, daß die Korrosionsinhibitoren, soweit ihre Wrkg. nicht auf der Bldg. einer Bedeckungsschicht beruht, Peroxyde reduzieren. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 477—82. Mai 1944. Richmond, Calif., Res. Corp.) K. L. WOLF. 8220

G. H. Denison jr. und P. C. Condit, *Oxydation von Schmierölen. Mechanismus der Schwefel-Inhibition*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird der Einfl. des Zusatzes von verschied. S-Verbb. auf die Oxydation S-freier Schmieröle bei 171° untersucht, nämlich von Acetondiamylmercaptol (Kp. 109—111° bei 2 mm Hg), Biphenyläthylsulfid (100—152°, bei 1,5 mm Hg), Bisphenylpropylsulfid (172—174° bei 2 mm), Cetylcyclohexylsulfid (192—198° bei 1,5 mm), Cetylmercaptan (151—158° bei 2 mm, F. 18°), Cetyl-β-naphthylsulfid (F. 56°), Cetylphenylsulfid (201—212° bei 2 mm, F. 46°), 5-Cetylthiophen (199—204° bei 3 mm), Dibenzthiophen (F. 96—97°), Dicetyldisulfid (F. 47—48°), Dicetylsulfid (F. 57,5°), Dicetylsulfon (F. 94—95°), Dicetylsulfoxyd (F. 92°), Phenyl-5-naphthylsulfid (175—176° bei 2,5 mm, F. 41,5°) u. Thioanthren. Die stärkste Inhibitorwrkg. zeigen Monosulfide mit mindestens einer aliph. oder cycloaliph. Gruppe am S. Diese reagieren mit den Peroxyden unter Bldg. von Sulfoxiden verhältnismäßig schnell. Die Thioäther sind widerstandsfähig gegen Autoxydation, aber oxydierbar durch Peroxyde. Die Inhibitorwrkg. besteht im Abbrechen der Oxydationsketten. Die Thioäther werden zu Sulfoxiden u. wohl auch Sulfonen oxydiert, die durch Autoxydation in Säuren übergehen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 1102—08. Nov. 1945. Richmond, Calif., Res. Corp.) K. L. WOLF. 8220

C. B. Davies, *Oxydation von Kohlenwasserstoffölen unter Berücksichtigung der Probleme im Verbrennungskraftmotor*. Im I. Teil wird die Korrosion von Lagermetall-Legierungen, bes. solcher auf Pb- u. Cd-Basis, durch die bei der Oxydation von Schmierölen entstehenden Säuren besprochen; im II. Teil bringt Vf. einen Überblick über die durch Polymerisation u. Kondensation aus den Oxydations-



prodd. entstandenen Schlämme, Harze u. lackartigen unerwünschten Niederschläge. Über Alterungsverss. im Labor. u. Wrkg. von Beimengungen wird berichtet. (Trans. Faraday Soc. 42. 305—16. März/April 1946. Nr. Chester, Thornton Aero-Engine Res. Labor.) K. O. MÜLLER. 8220

**Joseph J. Jacobs** und **Donald F. Othmer**, *Alterung von Schmierölen. Sojabohnenlecithin als Inhibitor*. Vff. untersuchen die Wirksamkeit von *Gliddol* (I) (30% Lecithin, 40% Cephalin, 30% anhaftendes Sojaöl) als natürlich vorkommenden Antioxydant u. vergleichen die nach einer bes. entwickelten Meth. erhaltenen Testwerte mit bekannten synthet. Inhibitoren. Die Werte von I entsprachen denen der üblichen, als gut wirksam bekannten Inhibitoren, I verringerte die Bldg. von Naphtha-Unlöslichen, verhinderte die Viscositätserhöhung u. setzte die Neutralisationszahl herab. Seine Verwendbarkeit erstreckt sich auf Öle der verschiedensten Basen, Raffinationsmethoden u. Viscositätsindices. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 883—89. Aug. 1943. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.) W. MEYER. 8220

**F. L. Miller**, *Flugmaschinen-Schmieröle. Verwendung von Voll- und Teilsyntheseerzeugnissen*. An Hand von Vgl.-Bildern wird aufgezeigt, daß die Verwendung von vollsynthet. Schmierölen sehr vorteilhaft ist. (Petroleum Times 49. 20—22. 6/1. 1945.) ROSENDAHL. 8220

**Bent Levy**, *Anwendung eines Kathodenstrahlscillographen zum Photographieren der Abkühlungskurven von Härtungsölen*. Eine Silberkugel von 20 mm Durchmesser wird auf etwa 800° erwärmt u. in die Fl. eingesenkt, deren Abkühlungseigg. untersucht werden sollen. Ein Thermolement mißt die Temp. der Kugel, seine Spannung von etwa 45 mV wird zerhackt u. die auf der Sekundärseite eines Transformators entstehende Wechselfspannung dem mit der Kathodenstrahlröhre verbundenen Verstärker zugeführt. Die Amplitude der Wechselfspannung wird als senkrechter Ausschlag sichtbar gemacht, die waagerechte Ablenkung erfolgt in einem Zeitraum von wahlweise 1 bis 60 Sek. mit Hilfe eines motorgetriebenen Potentiometers. Die Hüllkurve des einer abklingenden Schwingung ähnlichen Bildes läßt die gesuchten Eigg. erkennen. Deren Deutung wird besprochen. 1 Ansicht, 1 Schaltbild, 11 Aufnahmen des Lichtschirms. (I V A 1945. 32—39. 15/2.) PAULI. 8220

**W. H. Pearson**, *Ein gegen Kohlenwasserstoffe beständiges Schmiermittel für Vakuumabsperrhähne*. Man erhitzt 7,5 g Celluloseacetat 4 Std. bei 140° unter Rühren mit 45 g Tetraäthylenglykol, gibt die homogene Lsg. zu 30 g auf 190° erhitzter Citronensäure, erwärmt die Mischung 90 Min. auf 180—190°, gießt sie in ein vorgewärmtes Glasgefäß u. läßt sie im Vakuumexsiccator erkalten. Das Prod. hat eine gute Schmierwrkg., gestattet eine mehr als 6monatige Einhaltung eines Vakuums von 10<sup>-4</sup> mm Hg u. wird von KW-stoffen nicht angegriffen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 415. 21/6. 1944. State College, Pa., Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Physics.) WESLY. 8222

**I. E. Puddington**, *Schmiermittel für Absperrhähne, die mit organischen Dämpfen in Berührung kommen*. Ein in organ. Lösungsmm. unlösl. Schmiermittel für Absperrhähne gewinnt man, indem man eine Lsg. von 1—3% Polyvinylalkohol u. 15—20% Mannit (I) in Glycerin auf 130° unter Rühren bis zur gleichmäßigen Verteilung erhitzt u. erkalten läßt. Anstelle von I kann man auch 40% Saccharose anwenden. Alle Reagentien werden vor der Anwendung im Vakuum bei 70—80° getrocknet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 415—16. 21/6. 1944. Ottawa, Canada, Nat. Res. Labors., Div. of Chem.) WESLY. 8222

—, *Fortschritte in den Entparaffinierungsmethoden mit Lösungsmitteln bei der Aufarbeitung von Erdöl*. Inhaltlich ident. mit C. 1943. I. 355. (Olii minerali, Grassi Saponi, Colori Vernici 23. 19—21. Mai/Juni 1943.) WINGCHEN. 8226

**W. F. Fair jr.** und **E. W. Volkmann**, *Die Zähigkeit von Steinkohlenteerückständen. Vergleich der Viscositätsbestimmungen mit der Bestimmung der Penetration nach A.S.T.M.* Auf Grund eingehender Verss. stellten Vff. fest, daß im Fall des Steinkohlenteerpechs u. bis zu einem gewissen Grade auch bei den Pechen aus schwerem Wassergasteer eine deutliche Beziehung zwischen der Penetration nach A.S.T.M. u. der absol. Zähigkeit besteht. Diese Beziehungen lassen sich mit Hilfe der Formel von SAAL gut zum Ausdruck bringen, jedoch nur bei Werten bis zu 55 cm. Bei geringeren Werten ist die Formel von SAAL nicht zu gebrauchen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 240—42. 15/4. 1943. Pittsburgh, Mellon Inst. u. Koppers Co.) ROSENDAHL. 8228

**A. G. V. Berry** und **R. Edgeworth Johnstone**, *Petroleumkoks. Bildung und Eigenschaften*. Petroleumkoks ist ein disperses Syst., das aus graphitähnlichen

Kristalliten besteht, die in einer organ. Masse eingebettet sind. Beim Verkoken von Crackasphalt bei verschied. Temp. u. mit verschied. Garungszeiten wurde festgestellt, daß der Verkokungsvorgang in 4 Stufen vor sich geht: Pech → Halbpech → Asphaltkoks → Carbonkoks (Graphit). Die vier Stufen konnten nicht als einwandfreie chem. Verb. erkannt werden, sondern nur in ihrem makrophysikal. Verhalten. Ihre Eigg. hängen in der Hauptsache von dem Graphitgeh. ab, der darin dispergiert ist. Ein wichtiger Faktor sind die Beziehungen zwischen E. u. der Zers.-Temperatur. Legt E. unterhalb der Zers.-Temp., so ist das Prod. ein Asphalt oder Pech. Beim Halbpech liegen E. u. Zers.-Temp. auf einer Höhe. Liegt die Zers.-Temp. unter E., so hat man bereits Koks vor sich. Aus diesem Grunde ist der Petrolkoks des Handels niemals ein einheitliches Prod., sondern seine Eigg. richten sich nach den Eigg. der jeweiligen Stufen. Koks aus von außen beheizten Kammern ist in der Hauptsache Asphaltkoks, dessen Geh. an Flüchtigem davon abhängt, an welcher Stelle im Ofen er entstanden ist. Der sich am Dämpfaustritt absetzende Koks hat einen hohen Geh. an Pech u. Halbpech. Der in Blasen erzeugte Koks besteht hauptsächlich aus Carbonkoks, mit einem geringen Geh. an Asphaltkoks in den oberen Teilen der Blase. Ein guter Carbonkoks hat weniger als 7% Flüchtiges u. weniger als 3% in Trichloräthylen lösl. Anteile. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 1140—44. Dez. 1944. Trinidad, Pointe-à-Pierre, Trinid. Leaseh. Ltd.) ROSENDAHL. 8228

W. F. Fair jr. und E. W. Volkmann, *Die Zähigkeit von Pechen*. Um die üblicherweise bei höheren Temp. durchgeführte Best. der Zähigkeit von Pechen bei tieferen Temp. durchführen zu können, wurde von Vff. ein Fall-Zylinder-Viscosimeter entwickelt, dessen Aufbau u. Arbeitsweise genau beschrieben wird. Die für eine Reihe von Pechen erhaltenen Angaben zeigen an, daß diese Pechen ein best. Zähigkeitsverh. bei 25° zeigen. Sie zeigen ein besseres Temp.-Verh. unterhalb ihres Erweichungspunktes als bei höheren Temperaturen. Die mit Hilfe des SAAL-Penetrometers berechneten Zähigkeiten stimmen nicht mit den experimentell best. überein. Das neue Viscosimeter ist sehr gut geeignet für die Best. u. den Vgl. der rheolog. Eigg. der Teererzeugnisse. Vergleichende Unterss. mit Pechdestillaten ergaben, daß die Erzeugnisse während des Stehens in der scheinbaren Zähigkeit zunehmen, was sich wohl auf die Ausbeute auswirkt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 235—39. 15/4. 1943. Pittsburgh, Mellon Inst. u. Koppers Co.) ROSENDAHL. 8228

Fred C. Lang und T. W. Thomas, *Laboratoriumsuntersuchungen an Asphalten*. Asphalte, die mit den bisherigen Proben keine Unterschiede aufwiesen, zeigten in Form dünner Filme sehr verschiedene Beständigkeit (I) gegenüber dem Einfl. hoher Temp. u. UV-Licht. Es besteht keine Beziehung zwischen dem Fließfaktor, dem Geh. an Harzen, Ölen, Verseifbarem, S, N u. I gegen die genannten Einflüsse. In Bzn. gelöste Asphalte mit geringer Neigung zur Koagulation zeigten die größte I. In der Praxis sollten zur Pflastermischung nur Asphalte verwendet werden, die den entwickelten Prüf-Verff. gut widerstehen. Sie sollten weich genug sein, um bei niedrigen Temp. nicht zu brechen u. nur so niedrig wie möglich erwärmt werden. Aus dem Fehlen von Beziehungen zwischen Zähigkeit u. I kann geschlossen werden, daß die der Zähigkeit zugesprochene Bedeutung nicht gerechtfertigt ist. 19 Tabellen. (Univ. Minnesota, Engng. Exp. Stat., Bull. 42. Nr. 55. 1—92. 14/11. 1939.)

FRIKELL. 8228

W. W. Goulston, *Asphaltbitumen und Straßenbaustoffe*. Es wird eine Übersicht über Produktion u. Verbrauch von Asphaltbitumen in den USA gegeben. Bes. wird die Herst. von Asphaltbitumen u. bituminösen Emulsionen beschrieben. Physikal. u. chem. Prüfmethode, wie z. B. rheolog. u. opt. für Glanz u. absol. Viscosität, werden angegeben. Die Verwendung für Straßenbau u. Rollbahnen auf Flugplätzen u. in der Elektrotechnik wird erörtert. (Annu. Rev. Petroleum Technol., 6. 206—15. 1941. Asiatic Petroleum Co. Ltd.) UMSTÄTTER. 8236

J. Dorimont, *Die Kautschukstraße*. Ein 8 Jahre liegendes Stück der Autostraße Rotterdam—Antwerpen zeigte geringere Abnutzung als die anderen Teile der Straßendecke. Bei seiner Herst. hatte man dem heißen Bitumen 4% Kautschukpulver zugesetzt. Der Naturkautschuk quillt u. gibt dadurch eine dichte Straßenoberfläche, die im Winter weniger brüchig ist als kautschukfreie Decken. (Rev. gén. Caoutchouc 23. 325—26. Dez. 1946.) M. PANKOW. 8236

W. D. Baten und C. C. DeWitt, *Die Verwendung der Unterscheidungsfunktion beim Vergleich angenäherter Kohlenanalysen*. Die Unterscheidungsfunktion nach FISHER wird zur Aufteilung analyt. Ergebnisse für je 100 Kohlenproben aus 2 Zechen angewandt. Die Ergebnisse werden besprochen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 32—34. 25/1. 1944. East Lansing, Mich., State Coll.) BOYE. 8246



O. W. Rees, F. H. Reed und G. W. Land, *Eine Untersuchung der Gleichgewichtswassermethode zur Bestimmung der Feuchtigkeit der Kohlen zum Zwecke der Kohlenklassifikation*. Vff. berichten zunächst über die Entw. der Best.-Meth. von STANSFIELD u. GILBART (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., Coal Div. 101. [1932.] 125). Sie untersuchen diese Meth. auf Brauchbarkeit für Kohlen von hohem Feuchtigkeitsgeh. bes. der von Illinois (von 4% bis 18% Feuchtigkeit) u. vergleichen diese Meth. mit anderen Methoden. Im Anhang besprechen REES u. LAND die Best. der Dampfdrücke über gesätt. Salzsgg. ( $\text{KClO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), die bei der Best. des Gleichgewichts = W. gebraucht werden, nach der Meth. von FROWEIN, [1887] u. nach RAYLEIGH [1901]. Letztere Meth. eignet sich bes. für die Gleichgewichtswassermethode. (State Illinois, Divis. State geol. Surv., Rep. Invest. 1939. 5.—34.) H.-G. SCHÄFER. 8246

O. W. Rees und W. F. Wagner, *Die Wirkung der Oxydation auf die Reaktionsfähigkeit und den Quellungsindex von Illinois-Kohlen*. Die Herst. der Kohlenproben, die Analysenwerte u. die Vers.-Anordnung werden beschrieben. Beim Lagern der Kohlenproben während 8 bis 9 Monaten in der Laboratoriumsluft scheint eine merkliche Veränderung der charakterist. calor. Werte nicht stattzufinden. Mit zunehmender Zeit der Lagerung nehmen die brit. Quellungsindizes ab, sie zeigen geringere Abnahme bei Gallatin-Kohlen von höherer Qualität als bei solchen von niedriger Qualität. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 346—48. März 1943. Urbana, Ill., State Geol. Survey.) BOYE. 8246

S. S. Tomkins, *Maßanalytische Bestimmung des Schwefels in Kohle und Koks*. Für Reihenanalysen ist zur Best. von S eine maßanalyt. Meth. geeignet, bei der Tetraoxychinon oder rhodizinsaures Na als Indicatoren verwendet werden. Es wird mit  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. bekannten Titors titriert (Tetraoxychinon) oder mit dieser im Überschuß versetzt u. mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. zurücktitriert (rhodizinsaures Na). Die Meth. hat sich in fast 400 Einzelbestimmungen in 7 verschied. Laborr. bewährt; für geologische Bestimmungen ist sie nicht geeignet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 141—45. 15/2. 1942. New York, N. Y., Consolidated Edison Co. of New York, Inc.) FRIEDRICH WOLF. 8246

Martin Neuworth und W. R. Kirner, *Mikrobestimmung von flüchtigen Bestandteilen in Kohle und Kohleprodukten*. Vff. geben eine Arbeitsanweisung für die Best. flüchtiger Anteile in Kohle, die die ASTM-Vorschrift D 271—40 ergänzt. 3 mg feingepulverte Substanz werden auf den Boden eines Pt.-Bootes gestreut, das dann im PREGEL-Block bei 115° 15 Min. getrocknet u. gewogen wird. Das Boot wird dann in das Verbrennungsrohr gebracht, 15 Min. trockner,  $\text{O}_2$ -freier  $\text{N}_2$  (10 ml/Min.) eingeleitet, um die Luft zu verdrängen. Der Ofen wird dann über das Rohr geschoben u. 10 Min. belassen (Temp.  $950 \pm 5^\circ$ ), 7 Min. abkühlen u. auswägen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 359—60. 15/5. 1943. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol., Coal Res. Labor.) MOSLÉ. 8246

T. S. Harrison, *Weitere Fortschritte bei der Bestimmung von Phenol in den Destillationsprodukten der Kohle mittels des lichtelektrischen Absorptionsmessers von Specker*. (Vgl. C. 1943. II. 2277.) Die Verwendung des selektiven Hg-Dampflichts bei der absorptiomet. Best. des Phenols schaltet den Einfl. der Kresole weitgehend aus, wodurch die Meth. genauer wird. Es wird das „direkte“ Verf. benützt. Die Verminderung des Vol. der Versuchslsg. auf 5 cm<sup>3</sup> ist wesentlich für die Entw. eines „Schnellverf.“ bei der Analyse von Teerölsäuren u. Kresolaten. Unter der Voraussetzung, daß ein konstantes Vol. der Versuchslsg. verwendet wird, ist die Beziehung zwischen Absorption u. Phenolgewicht linear. — 3 Diagramme. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 347—51. Nov. 1944. Thorneliff bei Sheffield-Newton, Chambers & Co.) STEINER. 8246

Hugo Krause, *Quantitative Bestimmung von Naphthalin, insbesondere in Kohlenanzündern*. Es wird eine Meth. zur quantitativen Best. von Naphthalin durch Wasserdampfdest. u. nachfolgendes Trocknen des übergegangenen Naphthalins angegeben. Falls die Massen außer Naphthalin noch andere mit Wasserdampf flüchtige, wasserunlös. Teerbestandteile enthalten, kann das Naphthalin aus dem Destillat mittels Methanol bei 0° abgeschieden u. gewogen werden. Zahlreiche Beleganalysen werden angegeben. (Chemiker-Ztg. 67. 154—56. 22/4. 1943. Aschaffenburg.) FLACH. 8248

Ad. van Tiggelen, *Die Kohlenoxydbestimmung mit Hilfe von Silberoxyd*. Während zur CO-Best. in Gruben im allg. die Verf. von MONTLUÇON (mit Jodpentoxyd) u. von DRAEGER (mit Pd) genügen, kommt z. B. bei der Abriegelung von

Bränden die Aufgabe vor, den CO-Geh. genau zu bestimmen. Nach dem Verf. von COPPENS werden etwa 300 cm<sup>3</sup> des zu untersuchenden Gasgemisches erst durch eine Kühlschlange gesogen, die auf -80° durch CO<sub>2</sub>-Schnee + Aceton gekühlt wird, dann bei +270° über CuO + Quarz als Katalysator geführt, wo CO zu CO<sub>2</sub> oxydiert wird, u. dann durch eine zweite Kühlschlange, in der das CO<sub>2</sub> aufgefangen wird. Der Vf. nimmt Silberoxyd bei 220° für die Rk. Ag<sub>2</sub>O + CO = 2Ag + CO<sub>2</sub> anstelle des CuO. Er beschreibt die Bereitung des Ag<sub>2</sub>O, die App., ihre Handhabung u. teilt die Ergebnisse von Kontrollmessungen mit. 1 Abbildung. (Ann. Mines Belgique 44. 145—50. 1943. Inst. Nat. des Mines à Paturages.) PAULI 8250

**Robert M. Hubbard und George Granger Brown**, *Viscosität von n-Pentan*. Vff. messen die Viscosität von *n-Pentan* zwischen 25 u. 250° bei Drucken bis zu 70 Atmosphären nach der Meth. der rollenden Kugel. Das Viscosimeter u. seine Eichung werden eingehend beschrieben unter Berücksichtigung der Einfl. von Temp. u. Turbulenz. Fehlergrenze 5% bis 150°, darüber 10%. Werte u. Diagramm im Original. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 1276—80. Dez. 1943. Ann Arbor, Mich., Univ.) SCHAUDER 8250

**Richard F. Robey und Charles E. Morrell**, *Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Kohlenwasserstoffgasen. Das Hydrierungsverfahren*. Vff. ermitteln die ungesätt. KW-stoffe in KW-stoffgasen experimentell nach der Hydrierungsmeth. u. formulieren eine Korrektur der analyt. Vol.-Messungen, die sich aus der Abweichung aller KW-stoffgase von den idealen Gasgesetzen ergibt. Diese Korrekturen werden bestätigt durch Analysen an reinen gesätt. u. ungesätt. Gasen der C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>-Reihe u. an Mischungen von bekannter Zusammensetzung. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 880—83. 15/11. 1942. Elizabeth, N. J., Standard Oil Development Co., Esso Laborr.) DOLL 8250

**A. Reid, N. C. Sen-Gupta und N. N. Gogoi**, *Bestimmung von Chloriden im Bohrschlamm von Ölquellen*. 100 Bestimmungen der Cl-Ionen durch potentiometr. Titration ergaben gute Übereinstimmungen. Fehlergrenze etwa 0,8%. Die Unters. des Druckfiltrates oder der durch Schleudern von Schlamm befreiten Fl. ergab Fehler bis zu je 13%. Vff. nehmen an, daß die Cl-Ionen z. T. von Kalkteilchen adsorbiert werden. Die Werte nach der 1. Best.-Meth. sind stets reproduzierbar. (J. Indian chem. Soc. 21. 151—56. Mai 1944. Calcutta, Univ., Labor. f. Kolloid-unterss.) ROSENDAHL 8252

**R. Sefton**, *Eine calorimetrische Methode zur Bestimmung von Cyclopentadien*. Aromat. Prodd. sind häufig durch konjugierte Diolefine verunreinigt, bes. durch *Cyclopentadien* (I). Vf. beschreibt eine einfache, schnelle u. hinreichend genaue calorimetr. Meth. zur Best. von bis zu 1 Vol.-% I in Bzl. u. anderen aromat. Lösungsmitteln. Sie basiert auf der Rk.-Wärme der Rk. von I mit *Maleinsäureanhydrid* zu *Endomethylenetetrahydrophthalsäureanhydrid*. Die App. wird an Hand einer Zeichnung beschrieben u. die Eichung erläutert. NH<sub>3</sub>-Geh. muß vorher durch W.-Wäsche beseitigt werden, da sonst infolge Imid-Bldg. falsche Werte erhalten werden. Ergebnisse von Analysen von Rohbenzolen, Benzolvorläufen u. Crackbenzinfractionen werden mitgeteilt. Ferner wurde über Absorption in aromat. Lösungsmm. auch der Diolefingeh. von Koksogengasen ermittelt. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 104—06. April 1945. Kings Langley, Herts., Trinidad Leaseholds Ltd., Zentral-labor.) GERHARD GÜNTHER 8252

**Bruce B. Carr und M. S. Agruss**, *Bestimmung des Anilin-Punktes in dunklen Erdölen*. Es wird eine App. beschrieben, mit der der Anilinpunkt durch Beobachtung eines dünnen Filmes an der Glaswand des App. festgestellt werden kann. Genauigkeit ± 0,5°. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 105—06. 15/2. 1942. Chicago, Ill., Pure Oil Co.) BOYE 8252

**Harry T. Rice und Eugene Lieber**, *Furfurolösungstemperaturen von Kohlenwasserstoffen. Auswertung der Bestimmung des „gemischten Anilinpunktes“ und Anwendung von Furfurol*. App. u. Verf. zur Best. des „Anilinpunktes“ (AP) nach WILLIAMS u. DEAN (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. [1942.] 63) dienen zur vorzuziehenden Best. der „Furfurol(I)-Mischbarkeitstemperatur“ (FMT). Unter 30° wird lediglich gekühlt statt zu erhitzen. I muß erneut dest. u. geeicht werden, wenn der innerhalb der 1. Std. nach Dest. bestimmte „Original-I-Punkt“ der Mischbarkeit mit einem bestimmten KW-stoff sich um > 0,5° verschoben hat. Zur Best. der FMT verwendet man gleiche Voll. I u. zu untersuchende Substanz. Für gegebene Paraffin- u. aromat. Fraktionen zeigen Variationen im Geh. an Aromaten eine fast konstante Differenz zwischen FMT u. AP von durchschn. 32, 3. (Ind. Engng. Chem.,



analyt. Edit. 16. 107—10. 17/2. 1944. Bayonne, N. J., Standard Oil Co. of New Jersey.)  
PH. FRESSENIUS. 8252

L. Robert, *Die physikalisch-chemischen Verfahren zur Analyse der Kohlenwasserstoffe und ihrer Mischungen*. 1. Mitt. *Die infrarote Spektrographie und ihre Anwendungen*. (Vgl. C. 1949. II. 1386.) Nach Beschreibung eines registrierenden App. für die IR-Spektrographie wird das Absorptionsgesetz für reine Verb. u. Gemische angegeben. Dann wird die Anwendung in der qualitativen u. quantitativen Analyse besprochen, gegebenenfalls nach vorheriger Trennung der Gemische durch andere Verff., damit im einzelnen Gemisch eine beschränkte Anzahl Komponenten (4—5, nach amerikan. Erfahrungen bis zu 10) vorliegen. Es wird auf den Vorzug des Verff., der in der eindeutigen Bestimmbarkeit jeder Verb. im gasförmigen, fl. wie festen Zustand liegt, hingewiesen, sowie auf die Möglichkeit kontinuierlicher Beobachtung im Laufe techn. Prozesse oder bei der Unters. von Reaktionsgeschwindigkeiten u. Katalysatorwirkungen. Auch der Zusammenhang des IR-Spektr. mit der mol. Konst. u. seiner Bedeutung für deren Ermittlung wird erwähnt. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 1. 102—06. Nov. 1946. Inst. de Pétrole, des Carburants et Lubrifiants.)  
METZENER. 8254

Louis Lykken, R. S. Treseder, F. D. Tuemmler und Victor Zahn, *Bestimmung von Bleitetraäthyl im Benzin. Abwandelbare direkte Verdampfungsmethoden*. Auf Grund eingehender krit. Durchsicht u. Erprobung von 13 bekannten Methoden der Best. von Bleitetraäthyl (I) in Benzinen u. 9 verschied. Methoden der Best. von Pb in anorgan. Verb. werden von Vff. 2 Verff. entwickelt, mit deren Hilfe die quantitative Best. von I in allen Arten von Benzinen (Straightrun-, Crack-, Schwel-, Hydrier- u. Synthesebzn.) u. Benzingemischen (ohne u. mit sonstigen Zusätzen wie Aldehyden, Äthern, Estern, Aminen u. Alkoholen) sowie von Pb in techn. I, sogenanntem Äthylfluid (II) möglich ist. In einem 500 cm<sup>3</sup>-Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen werden 100 cm<sup>3</sup> des zu untersuchenden, I-haltigen Bzn. (bei I-Geh. von 3—6 cm<sup>3</sup> je U. S. Gallone nach vorheriger Verdünnung 1:1 mit einem unverbleiten Bzn.) mit 50 cm<sup>3</sup> 12 n HCl zunächst kurz umgeschwenkt u. dann nach kurzer Druckentlastung 5—6 Min. kräftig durchgeschüttelt. Nach 10—15 Min. Stehen wird der Kolbeninhalt auf einer 230—260° warmen Heizplatte bei gleichzeitigem Einblasen von trockener Luft zur Trockene verdampft, nach Abkühlung 5 cm<sup>3</sup> 16nHNO<sub>3</sub> dazugegeben u. (diesmal ohne Durchleiten von Luft) langsam zur Trockene verdampft. Bei Ggw. von mehr als nur Spuren organ. Reste das Abrauchen mit HNO<sub>3</sub> mehrfach wiederholen, beim letzten Mal gegebenenfalls unter Zufügen von 2 cm<sup>3</sup> 70 %ig. HClO<sub>4</sub> (Vorsicht! Explosionsgefahr!). Danach Aufnehmen mit W., Neutralisieren mit 6nNaOH gegen Lackmus, Ansäuern mit 50 %ig. CH<sub>3</sub>COOH, Zugabe von 2 g festem CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> u. 20 cm<sup>3</sup> 0,1nK<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, erhitzen, abfiltrieren des gebildeten PbCrO<sub>4</sub> u. Best. des überschüssigen K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> jodometr. durch Rücktitrieren mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Best. des Pb-Geh. von II durch Einwaage von 0,15—0,25 g II u. Verdünnung mit 100 cm<sup>3</sup> unverbleitem Bzn. u. weiter wie vorstehend. — Die zweite Meth. benutzt statt HCl 50 cm<sup>3</sup> mit J<sub>2</sub> gesätt. CCl<sub>4</sub>. Der nach dem Abdampfen hinterbleibende Rückstand wird mit 2 cm<sup>3</sup> 18 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 20 cm<sup>3</sup> 16n HNO<sub>3</sub> abgeraucht u. dann mehrfach mit 5 cm<sup>3</sup> 16nHNO<sub>3</sub> (beim letzten Mal unter Hinzufügen von 2 cm<sup>3</sup> 30 %ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) zur Trockene verdampft u. dann weiter wie oben. Genauigkeit beider Methoden: ± 0,02 cm<sup>3</sup> I je U. S. Gallone verbleites Bzn. bzw. ± 0,4 % Pb in II. Dauer einer Einzelbest. 3—4 Std. bzw. 12—15 Bestimmungen bei gewöhnlichen oder 8—10 Bestimmungen bei stark ungesätt. Benzinen innerhalb 8 Stunden. Beide Methoden sind gleich gut anwendbar u. bieten bes. den Vorteil, daß keine komplizierten App. benötigt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 353—60. Juni 1945. Emeryville, Calif., Shell Development Co.)  
KLASSE. 8254

E. V. Paterson, *Die Begrenzung der Untersuchungsverfahren für Schmieröle*. An Hand einiger Beispiele werden die verschied. Widersprüche aufgezeigt, die sich bei der Anwendung verschied. Verff. für die Unters. der Öle ergeben. Insbes. wird darauf hingewiesen, daß ein Untersuchungsverf. nicht ohne weiteres von einem Öl auf das andere übertragen werden kann, weil auch die Konst. des Öles eine große Rolle spielt. Es werden keine Verbesserungsvorschläge gemacht. (Pétrole Lloyd franç. 6. 78—79. Mai 1943.)  
ROSENDAHL. 8258

Harry Levin und Ervin Stehr, *Bestimmung von freiem Schwefel in Schmieröl*. Dem Öl, das in Bzl. u. Aceton gelöst wird, werden unter Erhitzen am Rückfluß nach u. nach Cu-Gaze-Stückchen zugegeben, bis das letzte zugegebene Stück keine Verfärbung (CuS) mehr zeigt. In bes. App. (Abb.) werden die Cu-Stücke mit HCl be-

handelt u. das aus dem freien S des Öles mit dem Cu gebildete CuS in H<sub>2</sub>S übergeführt, der in eine CdCl<sub>2</sub>-Lsg. geleitet wird, worauf dann in dem CdS der S jodometr. bestimmt wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 107—09. 15/2. 1942. Beacon, N. Y., Texas Comp.)

BOYE. 8258

**Harry Levin, F. P. Farrell und A. J. Millendorf**, *Bestimmung von Phosphor in Schmieröl*. Das Öl wird mit öllösl. Na-Naphthenat u. einem P-freien Mineral kurze Zeit auf 150—160° erhitzt. Dann wird das Gemisch verbrannt. Die Asche wird mit HNO<sub>3</sub> behandelt, das Filtrat in eine Spezialzentrifuge (Abb.) gegeben u. Mo-Reagens beifügt. Die bekannte Mo-P-Fällung wird durch Zentrifugieren von der fl. Phase getrennt u. kann volumetr. gemessen werden. An einer Eichkurve (ermittelt mit Lecithin, gelöst in P-freiem Mineralöl, oder Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) läßt sich aus dem Nd.-Vol. der mg-Geh. an P ermitteln. Bei gebrachten Ölen wird eine bes. Behandlung der Asche beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 122—23. 15/2. 1942. Beacon, N. Y., Texas Co.)

BOYE. 8258

**Raymond Lautié und André Simon**, *Über die Bestimmung von Blei in Schmiermitteln*. Man führt das in Schmierölen oder KW-stoffen enthaltene organ. gebundene Pb durch Behandlung mit HNO<sub>3</sub> in Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> über u. scheidet es elektrolyt. als PbO<sub>2</sub> ab. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 676—77. Nov./Dez. 1946. E.E.R.A. T., Labor. de Chim.)

WESLY. 8258

**A. J. Hoiberg und W. E. Garris jr.**, *Analytische Fraktionierung von Asphalten*. Es wird ein Verf. beschrieben, wonach Asphalte durch geeignete Extraktionsmittel in fünf Fraktionen zerlegt werden, aus deren Art u. Menge Rückschlüsse auf die Qualität u. Verwendbarkeit des Asphalts für verschied. Zwecke gezogen werden können. Die fünf Fraktionen werden durch die nacheinander erfolgende Isolierung folgender Anteile gewonnen: 1) bei 25° in techn. Hexan unlösl. Anteile. 2) bei 37,8° in Cyclohexan-Isobutanol 20:80 (Vol./Vol.) unlösl. Anteile, sogen. „harte Harze“ (hard resins). 3) bei 0° in Aceton-Methylenchlorid 1:2 unlösl. Anteile, sog. „Wachse“. 4) bei 37,8° in Isobutanol unlösl. Anteile, sog. „weiche Harze“ (soft resins). 5) die in Isobutanol lösl. Anteile, sog. „Öle“. Die Exaktheit des analyt. Verf. wird diskutiert u. die Bedeutung unterschiedlicher Gehh. von Asphalten an den genannten Fraktionen an zahlreichen Beispielen erörtert. Die Vorzüge des beschriebenen Verf. gegenüber anderen, die z. B. mit Adsorptionsmitteln arbeiten, liegen darin, daß die Fraktionen einwandfrei isoliert u. für sich untersucht werden können, ferner daß nur Lösungsm. mit Kpp. oberhalb Zimmertemp. verwendet werden, wodurch der apparative Aufwand gering bleibt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 294—312. 19/5. 1944. Eldorado, Ark., Lion Oil Refining Comp.)

PAVEL. 8264

## XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel.

**Remus Rădulet**, *Die elektrische Ausrüstung für Versuche mit Acetylen*. Auf Grund der Explosionsbedingungen von Luft-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Gemischen werden 3 Explosionsklassen unterschieden. Bei Motoren u. Leuchtkörpern mit C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Betrieb ist in der Konstruktion auf die explosiven Eigg. des C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Rücksicht zu nehmen. (Sudura [Timișoara] 7. 19—31. Jan./März 1944.)

R. K. MÜLLER. 8310

**F. Bellinger, K. B. Friedman, W. H. Bauer, J. W. Easters, J. H. Ladd und J. E. Ross**, *Chemische Antriebsmittel. Das System Wasserstoffperoxyd-Permanganat*. Zur Herst. eines amerikan. Gegenstücks zum deutschen V I-Geschoß waren chem. Antriebsmittel zu prüfen, wie sie die V I auf der Startrampe so weit beschleunigten, daß der 600 PS-Gasolinmotor der Bombe in Funktion treten konnte. 3 Systeme wurden untersucht: Konz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Permanganat, rote rauchende HNO<sub>3</sub>-Anilin u. Mononitromethan. Von diesen erwies sich nur das erstere als geeignet. Zur Unters. der so schnellen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Rk. diente ein Kathodenstrahlenscillograph, der den Druck aufzeichnete, welcher in der Kammer eines Antriebsmotors bei der Injektion der chem. Antriebsmittel entstand; letztere bestanden in Deutschland aus 80—90% ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. Ca(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>- oder NaMnO<sub>4</sub>-Lösungen. Das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Permanganat (als Katalysatoren dienen in dieser Arbeit Ca(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub> oder PbO<sub>2</sub>)-Syst. wurde untersucht bei einer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konz. von 50—90% u. einer Permanganat (MnO<sub>4</sub>)-Konz. von 5—52%. Die Wrkg. der Herabsetzung der Temp. auf —23° war unbedeutend. Die Zers.-Rk. erwies sich als „augenblicklich“ u. nur abhängig von der Geschwindigkeit des Mischens der Rk.-Teilnehmer; es war daher glatte Druckentw. möglich durch Kontrolle der Injektionsgeschwindigkeit des Peroxyds. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38. 160—69. Febr. 1946. Edgewood Arsenal, Md., Chem. Warfare Serv.)

BEHRLE. 8310



**Frederick Bellinger, H. B. Friedman, W. H. Bauer, J. W. Eastes und W. C. Bull, Chemische Antriebsmittel.** (Vgl. vorst. Ref.) In Fortsetzung der Unters. werden die Korrosions- u. Beständigkeitsverhältnisse von konz.  $H_2O_2$  u.  $Ca(MnO_4)_2$  untersucht. Konz. (80—90 %ig.)  $H_2O_2$  ist, obwohl beständig, sogar bei 65°, sehr reaktionsfähig u. muß sorgfältig vor Verunreinigung geschützt werden. Die wenigen befriedigenden Materialien, in den konz.  $H_2O_2$  aufbewahrt werden kann, sind Pyrex, Al (99,6 % rein oder besser), Al-Mg-Legierungen, Sn, Ta, Cd (alle rein), rostfreier Stahl. Ihre Oberflächen müssen vor der Ingebrauchnahme einer Vorbehandlung durch eine Säurewaschung, gefolgt gewöhnlich von einem Durchtränken mit Peroxyd, unterworfen werden. Koroseal u. Polyäthylen eignen sich für Dichtungen u. ähnliche Anwendungen. Siliconfett kann als Schmiermittel dienen, es greift  $H_2O_2$  nicht an. Die Stabilität von  $H_2O_2$  ist umgekehrt proportional der Menge der Verunreinigungen. Als Stabilisatoren eignen sich am besten Phosphate; oberhalb einer bestimmten Konz. erhöhen jedoch zugesetzte Mengen die Zers.-Geschwindigkeit. Konz.  $H_2O_2$  detoniert nicht durch Schock, außer wenn organ. Material zugegen ist.—Konz. Lsgg. von  $Ca(MnO_4)_2$  sind beständig bis zu mindestens 50°, zur Aufbewahrung u. Verschiffung genügen die Stahltrommeln des Handels. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38. 310—20. März 1946.)

BEHRLE. 8310

**Frederick Bellinger, H. B. Friedman, W. H. Bauer, J. W. Eastes und S. M. Edmonds, Chemische Antriebsmittel.** (Vgl. vorst. Ref.) Aus eigenen u. fremden Verss. sind die physikal. Eig. von 100 %ig.  $H_2O_2$  sowie D., Viscosität u. E. seiner Lsgg., ferner die D. u. Viscosität von wss.  $Ca(MnO_4)_2$ -Lsgg. bei 10—40° u. 20—21,9°  $MnO_4^-$  sowie die E.E. dieser Lsgg. von 5—52 %  $MnO_4^-$  zusammengestellt. Die EE von wss.  $NaMnO_4$ -Lsgg. bei 25 n. 41 %  $MnO_4^-$  werden angegeben.—Die Analyse konz.  $H_2O_2$  u.  $MnO_4^-$ -Lsgg. wird behandelt, u. zwar für  $H_2O_2$  nichtflüchtige Bestandteile, Gesamtsäure u.  $p_H$ , für Permanganate die Best. von  $MnO_4^-$ , Ca, Na, Fe,  $SO_4^{--}$  u.  $p_H$ .—Zum Schluß findet sich die Analyse von erbeutetem deutschen  $H_2O_2$  u. Permanganaten. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38. 627—30. Juni 1946.)

BEHRLE. 8310

**H. Mohler, Chemische Kampfstoffe.** 26. Mitt. *Flüchtigkeit und Seßhaftigkeit.* (25. vgl. C. 1943. I. 1959.) Es werden die Formeln für die Flüchtigkeit von gasförmigen Schädlingsbekämpfungsmitteln als Konz.-Größe u. für die Seßhaftigkeit zur Differenzierung von Geländekampfstoffen als Relativzahlen der Verdampfungsgeschwindigkeit (I) gegenüber der des W. abgeleitet u. einander gegenübergestellt. Für prakt. Zwecke wird vorgeschlagen, statt der zweiten Größe die  $I u = 58,3 p \sqrt{M} : T \text{ g/m}^2/\text{sec}$  gegen das absol. Vakuum bei 20° zu benutzen, in der p den Dampfdruck u. M das Mol.-Gew. der Substanz bei der absol. Temp. T bedeuten. Es ergeben sich dann Zahlenwerte von 20 u. kleiner für die typ. seßhaften u. von 500 u. mehr für die typ. flüchtigen Kampfstoffe. Ferner wird darauf hingewiesen, daß man zur Berücksichtigung chem. Einfl. die Formel noch in Verb. bringen könnte mit der Halbwertszeit der Hydrolysegeschwindigkeit. (Helv. chim. Acta 26. 157—61. 1/2. 1943. Chem. Labor. der Stadt Zürich.)

METZENER. 8316

**H. Mohler, Entgegnung auf die Bemerkung von A. Epprecht zu der Arbeit über „Chemische Kampfstoffe.“** 14. Mitt. (Vgl. C. 1946. II. 328.) Es wird darauf hingewiesen, daß für die Auswertung der Messungen nur die experimentellen Befunde, die sich auf der photograph. Platte darstellen, in Betracht kommen, während die berechneten Kurven grundsätzliche Entscheidungen liefern sollen, aber keinen quantitativen Charakter haben. Auch die Absorptionsmessungen an bin. Systemen sind der klass. Analyse ebenbürtig, wenn man die früher gemachte Einschränkung berücksichtigt, daß die Banden der Komponenten sich nicht schneiden dürfen. (Helv. chim. Acta 26. 769—70. 3/5. 1943.)

METZENER. 8316

**M. M. Dubinin, N. D. Zelinsky — der Schöpfer von Antigasstoffen auf Kohle-Grundlage.** Übersicht über die Arbeiten von N. D. ZELINSKY auf dem Gebiet des Schutzes gegenüber Kampfgasen unter Verwendung akt. Holzkohle als Grundstoff, deren Adsorptionseigg. u. schützende Wrkg. durch Hinzufügung von Katalysatoren u. anderen geeigneten chem. Zusätzen verstärkt wurde. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1946. 345—50.)

ULMANN. 8316

**Joseph W. Kouten, J. B. Shohan und W. Faitoute Munn, Ein gedrungen gebautes Feldgerät zur Bestimmung von Lewisit oder Senfgas.** Die Wirkungsweise des im einzelnen beschriebenen Gerätes (Abb.) beruht darauf, daß das aus fl. Senfgas mit NaOH-Lsg. entwickelte  $C_2H_2$  durch die tiefrote Farbe des auf Filterpapier durch

Umsetzung mit CuCl-Lsg. gebildeten Cu-Acetylids nachgewiesen wird. (Ind. Engng-Chem., analyt. Edit. 16. 255—56. April 1944. West Orange, N. J., West Orange Gas Defense Labor.) WESLY. 8329

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

**G. O. Conabere**, *Die grundsätzliche Struktur von Fellen, Häuten und Leder*. An Hand von 11 Abb. u. Fotos beschreibt der Vf. die grundsätzliche Struktur von Fellen, Häuten u. Leder. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 28. 270—80. Dez. 1944.) H. G. FRÖHLICH. 8330

**H. Anderson**, *Beziehungen der Proteinchemie zur Lederherstellung*. Kurze Darst. der Proteinstruktur, der Quellung, der Struktur der Rohhaut, der Prinzipien der Gerbung u. der Einw. der Äscherchemikalien auf das Haarkeratin. 1 Abbildung. (Soc. chem. Ind. Victoria [Proc.] 46. 720—33. 1946.) O. ENGEL. 8330

—, *Fäulnisschäden an Rindhäuten. Ergebnisse von Versuchen mit verzögerter Trocknung in Nigeria und Kenya*. Es wurden mehrere Vers.-Reihen in Nigeria u. Kenya angestellt, in denen festgestellt werden sollte, in welchem Umfang die Zeit, die zwischen Abziehen von Rindhäuten u. dem Beginn der Trocknung liegt, Einfl. auf die Entw. von Fäulnisschäden hat. Bei den Verss. in Nigeria war kein Einfl. der Lagerdauer, die zwischen 8 u. 32 Std. betrug, auf die Größe der Schäden zu beobachten. Sie waren allg. gering. Es machte keinen Unterschied, ob die Häute vor oder nach dem Lagern eine Arsenikbehandlung erhalten hatten. Die Verss. in Kenya, die sowohl in trockenem wie in feuchtem Klima (Isiolo u. Mombasa) durchgeführt wurden, ergaben schon nach 8 std. Lagerdauer erhebliche Fäulnisschäden, u. zwar in feuchtem Klima stärker als in trockenem. Zwischen der Lagerdauer u. der Intensität der Schäden bestand Parallelität. Nach 2 Std. Lagerdauer waren die Schäden noch gering. Zur Beurteilung wurden sowohl die Rohhäute als auch die daraus hergestellten Leder herangezogen. (Bull. Imp. Inst. 40. 103—21. April/Juni 1942.) O. ENGEL. 8334

**I. K. Nowodranow**, *Die Oberflächenspannung von Gerbstofflösungen*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1940. II. 3677. ref. Arbeit. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 25. 59—61. Febr. 1941. Leningrad, UdSSR, Staats-Univ., Labor. für Kolloidchem.) GIERTH. 8336

**L. Thuriaux**, *Gerbstoffe pflanzlichen Ursprungs in Katanga*. Eine größere Anzahl Proben (Rinde, Schoten, Blätter, Fruchthüllen, Wurzeln) von Wild- u. Kulturpflanzen werden nach den üblichen Methoden auf ihren Gerbstoffgehalt untersucht. Die Rinden der Wildpflanzen *Brachystegia mpalensis*, *Pterocarpus Delevoyi*, *Combretum album* u. *Terminalia* sp. enthalten mehr als 16% Gerbstoff in der Trockensubstanz. Von den Kulturprodd. haben der Gummi von *Eucalyptus citriodora* u. das Laub von *Euc. microcorys* einen solchen Geh. von über 23%. Während der Gummi nur in geringen Mengen gewinnbar ist, stellt das Laub der 2. Art eine reiche Gerbstoffquelle dar. Der Geh. entspricht dem von Sumachblättern. Ein prakt. Gerbvers. war befriedigend. (Bull. agric. Congo belge 1942. 3—12. Sept./Dez. Elizabethville.) REITZ. 8336

**A. Cheshire**, *Der Einfluß von Luft und Hitze auf Mimosabrühen*. 2. Mitt. (1. vgl. J. int. Soc. Leather Trades Chemists 28. [1944.] 251.) Die ausgeführten Unterss. haben gezeigt, daß „grüne“ Mimosarinde im trockenen Zustand gegenüber der oxydierenden Wrkg. von Luft-O<sub>2</sub> beständig ist, während die feuchte Rinde rasch eine rote Färbung annimmt. Bei der Extraktion des Gerbstoffes aus der „grünen“ Rinde erhält man die geringste Änderung im Farbton, wenn die auf ca. pH 3 angesäuerten Rindenextrakte extrahiert werden. Die Ergebnisse sind beschrieben. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 28. 281—86. Dez. 1944.) H. G. FRÖHLICH. 8336

**Paul I. Smith**, *Verwendung neuer Chemikalien in englischen Gerbereien*. Zur Verhinderung der Rotfäule u. anderer Schädigungen durch halophile Organismen werden die Häute mit einer 0,5—1%ig. wss. Lsg. von *Silicofluorid* behandelt. Auch *Na-Bifluorid* u. *Na-Silicofluorid* werden zur Desinfektion der Häute verwendet. Brauchbar sind auch *Na-Pentachlorphenoxyd* u. *Na-Arsenit*. Zum Enthaaren hat sich *NaHS* erheblich besser bewährt als *Na<sub>2</sub>S*. *Ca-Thioglykolat* ist ein gutes Enthaarungsmittel, das die Häute nicht quellen macht. Wichtig ist das *Sebacol-Verf.*, das *Ca(OH)<sub>2</sub>* u. proteinreduzierende Prodd. enthält. Beim Entkalken der Häute hat sich *NH<sub>4</sub>Cl* bewährt. Die Anwendung von *Phthalsäure* u. *Adipinsäure*



— namentlich der ersteren — bei der Cr-Gerbung hat sich vollkommen durchgesetzt. Zum Entsäuern der Chromleder bewahren sich  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  u.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Als Netzmittel dienen anionakt. Emulgatoren. Beim Kleben u. Fertigmachen der Leder verwendet man *Methylcellulose*, *Acrylharze* u. *Vinylpolymere*. (Chem. Engng. 53. 98—99. September 1946. Stokes-on-Trent, Staff, England.) FRIEDEMANN. 8338

**Robert B. Hobbs** und **Ruth A. Kronstadt**, *Die Tragfähigkeit vegetabilisch gegerbter Sohlleder*. Die an 500 Proben handelsüblich gegerbter Sohlleder ausgeführten Verss. zeigen, daß die Unterschiede bezüglich der Tragfähigkeit zwischen der besten u. schlechtesten Gerbung gering sind u. nur 16% betragen. In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, daß eine zusätzliche Druckbehandlung, z. B. durch Rollen, die Tragfähigkeit um weitere 5% verbessert. Die ausgeführten Verss. zeigen weiter, daß 1) die Zahn- sowie die Gefrierhäute gleiche Tragfähigkeit zeigen, 2) die wasserlösl. Substanzen u. das Fett während des Tragens verloren gehen u. 3) die Gummi- u. Lederabriebsmaschinen keine zuverlässigen Werte bezüglich Tragfähigkeit geben. Die besten Anhaltspunkte über Tragfähigkeit werden aus der Härte des Leders, dem Geh. an wasserlösl. Verb. u. dem Grad der Gerbung erhalten. Verss. u. Ergebnisse werden ausführlich besprochen. (J. Res. nat. Bur. Standards 34. 33—51. Jan. 1945.) H. G. FRÖHLICH. 8340

**A. Colin-Russ**, *Über eine neue Form von Reagens auf die Perspirationseffekte von Schuhmaterialien*. Das früher (vgl. J. of Hyg. 35. [1935.] 199) mitgeteilte künstliche Schweißreagens zur Prüfung von Schuhmaterialien wird vereinfacht. Am  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Verlust einer Chromlederprobe wird ermittelt, welche Bestandteile ohne Schaden weggelassen werden können. Es ergibt sich nunmehr folgende Zus.: Harnstoff krist. 1 g, Milchsäure B. P. 5 cm<sup>3</sup>, 10%ig. Di-Na-Phosphat 1 cm<sup>3</sup>, n NaCl-Lsg. 100 cm<sup>3</sup>, dest. W. ad 500 cm<sup>3</sup>. Zur Herst. einer 10%ig. synthet. Schweißlsg. werden 35,55 cm<sup>3</sup> auf 100 aufgefüllt. Sofern bestimmte Unterss. die Verwendung als Emulsion mit Hauttalg erfordern, kann dies leicht durch Zugabe von 0,5 Liter bei 35° zu folgender Mischung erreicht werden: Hartolan 20 g, Buttersäure 5 cm<sup>3</sup>, ges. alkohol. Eierlecithin 10 cm<sup>3</sup> u. Russ. Talg 1 cm<sup>3</sup>. (J. of Hyg. 53—55. Jan. 1945. British Boot, Shoe and Allied Trades Res. Assoc., Res. Assoc. Labor.)

JUNKMANN. 8368

## XXIV. Photographie.

**Anna-Joyce Reardon**, *Das solarisierte latente photographische Bild*. Vf. sucht eine Erklärung für die Entstehung des latenten Bildes im Gebiet der Solarisation. Die charakterist. Kurve, die in diesem Gebiet mehrere Maxima u. Minima aufweist, wird als eine Kombination von mehreren sich überlagernden Einzelkurven gedeutet, die verschied. Kornklassen abgestufter Empfindlichkeit zuzuschreiben sind. Es wird angenommen, daß jeweils die Kornklasse einer bestimmten Empfindlichkeit den Kurventeil zwischen zwei Kurvenmaxima aufbaut. Die Entwicklungsfähigkeit des latenten Bildes hängt von dem Spannungszustand ab, in dem sich das Halogensilberkorn befindet. Es existiert eine innere Spannung, die von der Verteilung der Gelatine im Korn bewirkt wird, u. eine äußere, die vom Zustand der das Korn umgebenden Gelatinehülle abhängt. Trifft auf einen AgBr-Kristall Licht, so gerät dieser in Schwingungen, wobei nach Ansicht des Vf. eine Aufspaltung längst der Spannungslinien eintritt. Hierbei wird AgBr im Innern des Kernes freigelegt, das leichter vom Entwickler angegriffen wird als die schwerer reduzierbare Kornhülle, die aus einem AgBr-Gelatine-Komplex besteht. (Trans. Kansas Acad. Sci. 42. 385—88. 1939. Winona, Minn., Coll. of Saint Teresa.)

W. GÜNTHER. 8594

**E. P. Davey** und **M. D. Gauntlett**, *Spektralplatten mit konstantem Kontrast im Ultraviolett*. Beim Arbeiten mit Spektralplatten im UV wird als störend empfunden, daß sich die Gradation von photograph. Materialien mit der Wellenlänge der Lichtquelle ändert. Werden Chlorbrom-, Brom- u. Jodbromsilberemulsionen mit Licht von 2500—3100 Å belichtet, so bleibt ihr Kontrast annähernd konstant, während unterhalb 2500 Å das Gamma rasch absinkt u. oberhalb 3100 Å bis zu einem Maximum bei 4000 Å ansteigt. Da Licht von der Wellenlänge 2500—3100 Å von Bromsilber stark absorbiert wird, beschränkt sich das durch die Belichtung erzeugte Bild auf Körner an der Oberfläche der Emulsionsschicht. Wie durch Mikrophographien nachgewiesen werden kann, dringt Licht mit Wellenlängen über 3100 Å infolge der in diesem Gebiet abnehmenden Absorptionsfähigkeit des Bromsilbers tiefer in die Emulsionsschicht ein u. schwärzt dort eine größere Anzahl von Körnern,

wobei das Gamma mit der Wellenlänge steigt. Dies läßt sich durch Zugabe von Farbstoffen verhindern, die wie *p-Nitranilin* oder *Tartrazin* für Licht von 2500 bis 3100 Å relativ durchlässig sind u. über 3100 Å absorbieren. Die mit solchen Farbzusätzen hergestellten Emulsionen, z. B. die „Uniform Gamma“-Platten der Kodak, haben auch bei Änderung der Wellenlänge im UV eine prakt. gleichbleibende Gradation. Kurven u. photograph. Eigg. einer Reihe von Spektralplatten vgl. Original. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 70—72. März 1945. Wealdstone, Harrow, Middlesex, Kodak Ltd., Res. Labor.) W. GÜNTHER. 8600

A. P. H. Trivelli, *Empfindlichkeitsverteilung zwischen den Körnern photographischer Emulsionen*. VI. untersucht den Anstieg der charakterist. Kurven von photograph. Emulsionen, die er in bezug auf den Schleier mit der erforderlichen Korrektur versehen hat, u. die Verteilung der Empfindlichkeit in den Körnern der AgBr-Emulsion. Es wird zwischen symmetr. u. unsymmetr. Kurven unterschieden. Symmetr. Kurven erhält man mit unsensibilisierter AgBr-Emulsion. Wenn diese mit einem S-haltigen Sensibilisator behandelt wird, entsteht eine unsymmetr. Charakteristik. Der Effekt der Sensibilisierung kann durch Vgl. der charakterist. Kurven u. ihrer ersten Ableitungen studiert werden. Von einer symmetr. Charakteristik entsteht eine symmetr. Ableitungskurve, deren Symmetrielinie eine Senkrechte durch das Kurvenmaximum ist. Das Maximum der Ableitungskurve zeigt den Wendepunkt der Charakteristik an. Unsymmetr. Charakteristiken geben unsymmetr. Ableitungskurven. Durch die S-Behandlung mit Gelatine wird die Empfindlichkeitsverteilung zwischen den Körnern geändert; mit anderen S-Verbb. erfolgt die Änderung in anderer Weise. Es konnte gezeigt werden, daß ein großer Teil der komplexen Charakteristiken in zwei einfache zerlegt werden kann; die unsymmetr. Kurven lassen sich in zwei symmetr. zerlegen; es kommen aber auch Fälle vor, wo die Zerlegung zu einer symmetr. u. einer asymmetr. oder zu zwei asymmetr. Komponenten führt. (J. Franklin Inst. 239. 101—14. Febr. 1945.)

KELLERMANN. 8604

A. P. H. Trivelli, *Untersuchungen über die Empfindlichkeit photographischer Materialien*. Die photograph. Charakteristik  $D/\log J \cdot t$  besteht aus einem konkaven, einem konvexen u. einem geradlinigen Teil zwischen den beiden. Sie kann mathemat. nur durch drei getrennte Gleichungen wiedergegeben werden, deren jede nur in einem begrenzten Expositionsbereich gilt. Jede photograph. Emulsion kann demnach in drei Fraktionen unterteilt werden, deren jede ihre eigene spezif. Empfindlichkeit u. Empfindlichkeitsverteilung zwischen den Körnern hat. Der Schwellenwert  $i$  wird bekanntlich durch den Schnittpunkt der Tangente des Wendepunktes mit der Abscisse bestimmt; dadurch werden Schwellenwerte  $i$  u. Gradation  $\gamma$  durch eine einfache Manipulation gewonnen, aber der physikal. Sinn von  $i$  wird dadurch kompliziert. Die Empfindlichkeit einer photograph. Emulsion läßt sich nicht durch die Exposition messen, die nötig ist, um eine beliebige Schwärzung zu erzeugen, wohl aber durch einen definierten Wert  $D/D_{\max}$ , wobei  $D$  gegeben ist durch den Wendepunkt der Charakteristik. Auch die Empfindlichkeitswerte, die vom Schwellenwert abgeleitet werden, haben theoret. Bedeutung für einfache Charakteristiken. Sie stehen in einer quantitativen Beziehung zur Exposition beim Wendepunkt. Die vollkommenste Messung der Empfindlichkeit kann durch eine Analyse des Anstiegs der Charakteristik in bezug auf die Quantenausbeute erzielt werden. (J. Franklin Inst. 239. 269—84. April 1945.)

KELLERMANN. 8604

A. P. H. Trivelli, *Untersuchungen über die Empfindlichkeit photographischer Materialien*. 2. Mitt. *Die Einwirkung auf den Anstieg der charakteristischen Kurven von photographischen Emulsionen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die höchste erreichbare Schwärzung in der Charakteristik einer photograph. Emulsion ist kennzeichnend für die Best. der Empfindlichkeit. Aus dem Verschwinden der Solarisation bei verlängerter Entw. kann gefolgert werden, daß es bei der Kornentw. Zentren von unterschiedlicher Größe gibt, von denen die kleineren eine längere Zeit brauchen, um die Red. durch den Entwickler in Gang zu setzen, als die größeren. Innerhalb gewisser Grenzen ist die Zahl der entwickelten Körner proportional der Schwärzung für verschied. Entw.-Zeiten. Durch Sensibilisierung wird die Zahl der entwickelten Körner vergrößert. Während der Entw. zeigen die größeren Körner einer Emulsion eine größere Entwickelbarkeit als die kleineren. Die Wirksamkeit der Sensibilisation verringert sich mit längerdauernder Exposition meistens; in wenigen Fällen, in denen ein kleiner Sensibilisierungseffekt besteht, wächst die Empfindlichkeit zu einem Maximum u. sinkt dann wieder ab. Dieses Anwachsen deutet auf einen anfänglichen Aktivierungseffekt während der Exposition. Beim Vgl. der Charakteristi-



ken einer unsensibilisierten u. einer sensibilisierten Emulsion stellt man fest, daß verschied. Arten von Empfindlichkeitskeimen bestehen, von denen jede einen quantitativ unterschiedlichen Sensibilisierungseffekt hat. Einige Unregelmäßigkeiten lassen sich vorläufig nicht erklären. Wird z. B. eine AgBr-Emulsion mit 2,56 Mol.-% AgJ mit einer mittleren Korngröße von  $0,5 \mu^2$  Fläche durch zwei verschied. Intensitätsstufen in der Weise belichtet, daß ein Expositionsschritt in 3 Sek., der andere in 5 Min. gemacht wird, wobei die Strahlungsenergien gleich bleiben, so entstehen zwei verschied. Charakteristiken wegen der Ungültigkeit des Reziprozitätsgesetzes. Die mit der höheren Intensität aufgenommene Kurve zeigt eine Einbuchtung, die die andere nicht hat. Es liegt aber keine Ungleichmäßigkeit in der äquivalent ausgeschiedenen Ag-Menge vor. (J. Franklin Inst. 241. 1—21. Jan. 1946.)

KELLERMANN. 8604

A. P. H. Trivelli, *Untersuchungen über die Empfindlichkeit photographischer Materialien*. 3. Mitt. *Die wirkliche Empfindlichkeit*. (2. vgl. vorst. Ref.) Nach der Theorie von SILBERSTEIN (J. opt. Soc. America 35. [1945.] 93) läßt sich die Empfindlichkeit eines photograph. Materials mit Hilfe zweier Größen ausdrücken: durch die wirkliche Empfindlichkeit  $\epsilon$  (intrinsic sensitivity) u. die Quantenzahl  $r$ . Die Größe  $r$  stellt die Mindestanzahl an Quanten dar, die ein Bromsilberkorn treffen müssen, damit es entwickelbar wird. Die Quantenzahl  $r$  bestimmt die Form der charakterist. Kurve. Die wirkliche Empfindlichkeit  $\epsilon$  ist das Verhältnis von wirksamer Quantenenergie zu vom Korn aufgenommener Energie.  $\epsilon$  ist der Energieabsorptionskoeff. pro Kornflächeneinheit. Er ist abhängig von der Wellenlänge der zur Belichtung verwendeten Strahlung. Für  $\epsilon$  wird folgende Beziehung abgeleitet:  $\epsilon = (a \cdot n)^{-1} \cdot \log N/(N-k)$ , wobei  $n$  der Belichtungsenergie in Quanten entspricht,  $a$  die Kornfläche in  $\mu^2$  ist,  $N$  die Gesamtzahl der in einer Emulsionsschicht befindlichen unentwickelten Bromsilberkörner u.  $k$  die Zahl der entwickelten Körner bedeuten. Variabel sind  $n$  u.  $k$ ;  $N$  u.  $k$  können ausgezählt, gemessen u.  $n$  bestimmt werden, so daß  $\epsilon$  zu einer direkt meßbaren Größe wird. Größenordnungsmäßig liegt  $\epsilon$  zwischen etwa  $0,4 \cdot 10^{-5}$  u.  $70 \cdot 10^{-5}$ . Der Wert für  $\epsilon$  wächst mit der Korngröße. Es wird experimentell nachgewiesen, daß nur ein kleiner Teil der absorbierten Lichtquanten das latente Bild aufbaut. Am Beispiel einer zweiquantigen Kurve wird die gute Übereinstimmung mit der Formel von SILBERSTEIN gezeigt:

$$\frac{D}{D_{\max}} = \frac{y^r(r+1+y)}{(1+y)^{r+1}}$$

in der die Dichte  $D$  u.  $n$  Variable sind, während die maximale Dichte  $D_{\max}$ ,  $\epsilon$  u.  $\bar{a}$  als Konstanten gegeben sind;  $y = \epsilon \bar{a} n$ , wobei  $\bar{a}$  die mittlere Kornfläche einer Emulsion mit verschied. Korngrößenklassen bedeutet. In dem angegebenen Fall ist  $\bar{a} = 0,82 \mu^2$  u.  $\epsilon = 1,88 \cdot 10^{-4}$ .  $D_{\max}$  läßt sich aus der charakterist. Kurve entnehmen, ebenso wie die den Belichtungen (in log Erg pro Filmflächeneinheit) entsprechenden Dichten. Die Vers.-Ergebnisse sind gut mit den theoret. Überlegungen in Einklang zu bringen. Abschließend wird die aus der Quantentheorie sich ergebende Empfindlichkeitsdefinition im Zusammenhang mit dem Problem der Kornanhäufung u. des photometr. Äquivalents diskutiert. (J. Franklin Inst. 241. 85—96. Febr. 1946. Rochester, N. Y., Kodak, Res. Labor.)

W. GÜNTHER. 8604

A. P. H. Trivelli, *Untersuchungen über die Empfindlichkeit photographischer Materialien*. 4. Mitt. *Ein Versuch der Erklärung der wirklichen Empfindlichkeit*. (3. vgl. vorst. Ref.) Die innere Empfindlichkeit (I) einer Emulsion für Tageslichtexpositionen ist nicht meßbar durch den Absorptionskoeff. des Ag-Halogenids der Körner  $\kappa$ , sondern durch einen viel kleineren numer. Wert  $\epsilon$ , der der effektive Absorptionskoeff. des Korns bei der Bldg. des latenten Bildes genannt werden kann. Nur für Röntgenstrahlen-Expositionen wurde gefunden, daß die I durch  $\kappa$  gemessen werden kann. Wenn für blaues Licht  $\kappa = 0,10$  bei  $\lambda = 436 m\mu$  ist, müßte chem. Sensibilisierung beobachtbar sein durch Verstärkung der Opazität der Emulsion; das widerspricht den Beobachtungen. Für die Anfangsstadien der Entw. wird angenommen, daß jedes Korn der Emulsion ungefähr die gleiche Zahl an Quanten ( $r$ ) braucht, um entwickelbar zu werden. Das gilt für eine Emulsion mit einfacher Charakteristik. I ist für die mittlere Korngröße bei allen Expositionen gleich, aber sie ist nicht die gleiche für alle Korngrößen, sondern der Korngröße proportional. Die absorbierten Quanten machen das Ag-Halogenid photoleitfähig, indem sie eine Anzahl von sehr schnell beweglichen Elektronen u. die gleiche Anzahl von langsameren positiv geladenen Ag-Ionen frei machen nach der Gleichung  $\text{AgBr} + h\nu \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Br} + \text{e}^-$ . Das sein Elektron verlierende Br-Anion wird elektrolyt. unbeweglich u. chem. stark reaktionsfähig. Die Oberfläche des Ag-Halogenid-Kornes enthält eine große Zahl

von Empfindlichkeitskernen. Diese Kerne von Ag-Sulfid bilden Energiefallen für die beweglichen Elektronen; die Kerne erhalten negative Ladung; dadurch werden die positiv geladenen Ag-Ionen angezogen. An der Grenzfläche findet Neutralisation statt. Die beweglichen Elektronen sind über die Oberfläche des Ag-Halogenids zwischen den verschied. Energiefallen nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit verteilt. Aus dieser Vorstellung muß geschlossen werden, daß die Zahl der wirksamen Quanten nicht größer sein kann als ein Bruchteil der absorbierten Quanten, der abhängig von der Zahl u. Verteilung der Empfindlichkeitskerne auf dem Korn. Der Empfindlichkeitskern, der während der Exposition die ersten  $r$  Ag-Atome gesammelt hat, die nötig sind, um die Entwickelbarkeit zu bewirken, muß als Entw.-Keim angesehen werden, der die Empfindlichkeit des Korns bestimmt. Der Empfindlichkeitskern hat eine Umgebung von Ag-Halogenid, worin Elektronen u. Ag-Kationen sich während der Exposition bewegen. Die  $r$  Ag-Kationen werden von dem Kern gesammelt. Diese Umgebung ist die wirksame Oberfläche für die Bldg. des latenten Bildes. Für die Einleitung der Entwickelbarkeit genügen im allg. wenige Ag-Atome. (J. Franklin Inst. 241. 315—22. Mai 1946.) KELLERMANN. 8604

**A. P. H. Trivelli**, *Untersuchungen über die Empfindlichkeit photographischer Materialien*. 5. Mitt. *Die effektive Kornoberfläche bei der Bildung des latenten Bildes*. (4. vgl. vorst. Ref.) Frühere Arbeiten (vgl. u. a. vorvorsteh. Ref.) fortsetzend, behandelt Vf. die Frage der Abhängigkeit der Empfindlichkeit einer photograph. Emulsion von ihrer wirksamen Kornoberfläche. Zum Nachweis, daß die Eigg. einer Emulsion von den auf der Oberfläche ihrer Körner verteilten Störstellen abhängen, werden zwei Vers.-Emulsionen mit verschied. AgJ-Geh. unter ident. Bedingungen hergestellt, mit den gleichen Mengen eines S-Sensibilisators sensibilisiert, belichtet u. entwickelt (12 Min. bei 18° in DK 50). Die Auswertung der Gradationskurven ergab folgende Resultate: die unsensibilisierte Emulsion mit der kleineren Kornoberfläche ( $1,015 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ) läßt sich zu einem steilerem Gamma u. einer höheren maximalen D. entwickeln als die unsensibilisierte Emulsion mit fast 50 % größerer Kornoberfläche ( $1,472 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ); die sensibilisierten Emulsionen verhalten sich umgekehrt. (J. Franklin Inst. 242. 103—10. Aug. 1946.) W. GÜNTHER. 8604

**V. Oberguggenberger**, *Untersuchungen zum Problem der Übersensibilisierung photographischer Emulsionen mit Quecksilberdampf*. Vf. kann nachweisen, daß der Empfindlichkeitsgewinn einer photograph. Platte durch Behandeln mit Hg-Dampf von ihrem Feuchtigkeitsgeh. abhängt. Es wird eine Übersensibilisierungsmeth. beschrieben (App. vgl. Orig.), die bei Einhaltung eines optimalen Feuchtigkeitsgeh. der Emulsion u. bei intensiver Luftdurchmischung eine gute Reproduzierbarkeit garantiert. Die Empfindlichkeitssteigerung liegt zwischen 250 u. 400 %, sie ist bei den einzelnen Plattensorten verschieden. Nicht jede Emulsion ist dafür geeignet. Von 16 untersuchten Emulsionen erfüllten nur 5 die gestellten Bedingungen (AGFA-Isopan, Isochrom, Ultra spezial, Spektral gelb rap., Spektral rot rap.). Von den untersuchten Blauplatten ergab die „Spektral blau“ nur einen geringen Empfindlichkeitsgewinn, während die „AGFA Astro blau“ sowie die „PERUTZ Peromnia“ auf Hg-Dampf mit einer kräftigen Empfindlichkeitssteigerung bei starker Schleierzunahme reagiert. Je größer der Feuchtigkeitsgeh. ist, um so mehr neigt die Platte zu Schleier ungleicher Dichte u. zu inkonstanter Empfindlichkeitszunahme. Eine relative Feuchtigkeit von 75 % hat sich für die Astroplatte, eine solche von 87 % für die Isopanemulsion am günstigsten erwiesen. An Hand von Verss. mit Filtern verschied. Durchlässigkeitsbereiche wird gezeigt, daß sich die Empfindlichkeitssteigerung über das ganze Spektralgebiet erstreckt. Die Körnigkeit der untersuchten Emulsion, definiert nach ihren CALLIER-Quotienten, ändert sich durch die Behandlung mit Hg-Dampf nur sehr wenig. Die Schleierzunahme ist nach Plattensorte verschied., sie bleibt bei den erwähnten Emulsionen innerhalb erträglicher Grenzen. Zwischen Schleierzunahme u. Empfindlichkeitsgewinn besteht eine enge Beziehung. Es bleibt ungeklärt, in welcher Weise der Hg-Dampf auf das AgBr einwirkt. — Die Anwendung des Verf. auf prakt. Himmelsaufnahmen ermöglicht eine wesentliche Einsparung an Belichtungszeit bzw. eine entsprechende Vergrößerung der Reichweite, gleichbedeutend mit einem Zuwachs an Sterngrößeklassen, ein Vorteil, der für viele astrophotograph. Arbeiten erwünscht ist. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa 155. 45—61. 1946. Innsbruck, Univ., Sternwarte.) W. GÜNTHER. 8604

**C. S. Narwani und T. C. Parakh**, *Der Einfluß von Metallsalzen auf die Teilchengrößenverteilung von gelatinegeschützten Emulsionen*. Nach der Meth. von KRAEMER u. STAMM [1924] schließen Vff. aus der zeitlichen Änderung der Transparenz von



Emulsionen, die sich mit einer Photozelle bestimmen läßt, auf deren Teilchengröße. Sie untersuchen den Einfl. kleiner Mengen von Metallsalzen (1—5 mMol) auf Dispersionen von Amylacetat in 1%ig. glycerinhaltiger wss. Gelatine-Lsg. u. stellen Verteilungskurven auf. Es wird festgestellt, daß die disperse Phase mit dem Teilchenradius  $u$ . mit der Größenhäufigkeit in folgender Reihe abnimmt:  $K_2SO_4 > KCl > KBr$ , während sie nach Zugabe von  $KJ$  u.  $KCNs$  schwach zunimmt. In der gleichen Weise ändert sich die Oberflächenspannung. (J. Indian chem. Soc. 23. 429 bis 434. Dez. 1946. Karachi Sind, D. J. Sind Coll., Chem. Labor.)

W. GÜNTHER. 8610

**Giuliano Toraldo di Francia**, *Die Entwicklung photographischer Emulsionen als Phänomen des chemischen Gleichgewichtes*. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt für den photograph. Entwicklungsvorgang bei Annahme einer bimol. Rk. die Beziehung:  $c^2/(C - c) = kE$ , wobei  $C$  die Konz. des Entwicklers,  $c$  die Konz. des red. Ag,  $E$  die hierfür notwendige Belichtung u.  $k$  die Gleichgewichtskonstante bedeuten. Trägt man  $\log E$  als Abszisse u.  $c$  als Ordinate auf, so erhält man eine Kurve, die in ihrem Verlauf eine erstaunliche Ähnlichkeit mit der photograph. Schwärzungskurve aufweist. Vf. erinnert in diesem Zusammenhang daran, daß die opt. D. sich annähernd proportional  $c$  ändert. An Hand eines umfangreichen Materials wird gezeigt, daß die Versuchskurven die theoret. Überlegungen weitgehend bestätigen. (Ric. Sci. Ricostruzione 15. 156—58. Aug. 1945. Arcetri-Firenze, Ist. Nazionale di Ottica.)

W. GÜNTHER. 8618

**J. A. C. Yule**, *Formaldehyd-Hydrochinon-Entwickler und infektiöse Entwicklung*. Es wird gezeigt, daß die unscharfen Konturen der Feinkornfilmnegative bei  $CH_2O$ -Hydrochinon-Entw. durch sog. „infektiöse Entw.“ verursacht werden. Der Entwickler ist nämlich in der Nachbarschaft des sich entwickelnden Korns aktiver als frischer Entwickler, da Oxydationsprodd., welche bei n. Entwicklern durch Sulfid schnell entfernt werden, die Entw. beschleunigen. Die Hauptfunktion des  $CH_2O$  scheint die eines „Sulfidpuffers“ zu sein, der die Konz. des freien Sulfitions u. damit die Geschwindigkeit der Entfernung von Oxydationsprodd. regelt. (J. Franklin Inst. 239. 221—30. März 1945. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labors.)

SCHÄFF. 8618

**A. Weissberger und D. S. Thomas jr.**, *Oxydationsprozesse. 14. Mitt. Der Einfluß von Silber auf die Autoxydation einiger photographischer Entwickler*. (13. vgl. C. 1939. II. 3045.) Vf. beschreiben einen Test zur Feststellung des Autoxydationsverh. von Substanzen, die als photograph. Entwickler verwendet werden. Es wurden Unters. an Hydrochinon (I), *p*-Aminophenol (II), ocaalsurem II (III), *p*-Methylaminophenol (IV), schwefelsaurem IV (V), *p*-Oxyphenylaminoessigsäure (photograph. Glycin, VI), *p*-Phenylendiamin (VII), schwefelsaurem *p*-Aminodimethylanilin (VIII) u. schwefelsaurem 2,4-Diaminophenol (Amidol, IX) ausgeführt. Hierbei wurde bes. der Einfl. von metall. Ag (X) auf die Autoxydation ermittelt. X wurde durch Red. von  $AgNO_3$  mit HCHO nach VOLMER hergestellt. Die verwendete App. ist bereits anderweitig beschrieben. Die Zuss. der verwendeten Pufferlsgg. werden mitgeteilt. Vf. stellten fest, daß die Autoxydationsgeschwindigkeit von I mit dem Quadrat der OH-Ionenkonz. zunimmt. Auf die Autoxydation von I, Brenzcatechin, II u. IV hat X wenig Einfluß. Die Autoxydation von VII u. VIII hingegen wird von X deutlich katalysiert. Insgesamt verringert aber Ggw. von X die Gesamtmenge des von Entwicklern in alkal. Lsg. aufgenommenen  $O_2$ , vermutlich durch katalyt. Zers. von Peroxyden. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1561—67. Juli 1942.)

GERHARD GÜNTHER. 8618

**T. H. James**, *Die maximale Empfindlichkeit einer Emulsion in Beziehung zur Entwicklersubstanz*. Maßstab für das latente Bild ist seine Fähigkeit, die Entw. in Gang zu bringen. Die direkt gemessene Schwärzung oder Ag-Menge ist vom Entw.-Prozeß abhängig. Die durch erschöpfende Entw. erhaltenen Schwärzungen variieren mit dem Entwickler (I) in bezug auf die Charakteristik u. die Empfindlichkeit. Vf. vergleicht die Wirksamkeit verschied. I unter gewissen vereinfachenden Bedingungen. Entw.-Dauer war etwa 1—2 Std.; zwei typ. Kinopositivemulsionen wurden benutzt;  $\log E$  für die 11. Stufe des Sensitometers war 0,55; die Belichtung wechselte von Stufe zu Stufe mit dem Faktor  $\sqrt{2}$ . Die I wurden in ätzalkal. Lsg. u. ohne Sulfid benutzt;  $p_H$  12,7 wurde gewählt, um alle I-Substanzen in ionisierter Form zu haben. Die Weglassung des Sulfits, das an sich in den gebräuchlichen I enthalten ist, schaltet die lösende Wrkg. auf das  $AgBr$  aus, außerdem entfällt die verschleiende Wirkung. Die Entw. erfolgt unter  $N_2$ -Atmosphäre. — Eigentlich sollte ein I nur die Körner entwickeln, die einen oder mehrere Keime enthalten; alle Körner, die keine

Belichtung erfahren haben, sollten unangegriffen bleiben. Einen solchen I gibt es nicht. Die Wirksamkeit der Entw. in einem bestimmten Stadium ist gekennzeichnet durch ihr Verhältnis zur Geschwindigkeit der Schleierbildung. Für alle I muß das Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten in den Frühstadien u. im Bereich der n. Exposition groß sein. Für die prakt. Photographie ist es allg. wünschenswert, den Entw.-Prozeß weit unterhalb der erschöpfenden Entw. zu beenden. In Tabellen sind die I nach ihrer Wirksamkeit bzgl. Geschwindigkeit u. Gradation geordnet. Die mit den verschied. I-Substanzen erhaltenen Werte zeigen ein scharf definiertes Minimum der Belichtung an, die für die Entwickelbarkeit notwendig ist. Die krit. Größe u. Gestalt eines Latentbildkeimes, der gerade die Entw. bei einem gegebenen Korn in Gang setzt, ist die gleiche für eine Gruppe von I-Substanzen; andere geben geringere Geschwindigkeitswerte. (J. Franklin Inst. 239. 41—50. Jan. 1945.) KELLERMANN. 8618

**Helmer Bäckström und H. Gordon**, *Sind die modernen Farbfilme kornlos?* Der Eindruck der scheinbaren Kornlosigkeit der Farbfilme wird dadurch verursacht, daß die Farbstoffkörner sehr durchsichtig sind u. dadurch wenig Kontrast gegenüber der Umgebung bieten, ferner durch die Übereinanderlagerung mehrerer Bildschichten. In der einzelnen Farbschicht läßt sich bei Anwendung eines Kontrastfilters u. entsprechender Vergrößerung die Körnigkeit nachweisen. (Nord. Tidskr. Fotogr. 28. 4. 6—7. Jan. 1944. Stockholm, TH, Fotogr. Labor.) R. K. MÜLLER. 8630

**Helmer Bäckström und H. Gordon**, *Einige Spektrogramme auf Agfacolorfilm*. Es werden Aufnahmen auf Agfacolorfilm mittels eines Gitterspektrographen gemacht, vor dessen Spalt ein Graukeil dergestalt angebracht ist, daß seine Dichte vom einen Ende des Spaltes zum anderen wächst. Die erhaltenen Spektrogramme zeigen nach Umkehrentw. 3 einheitlich gefärbte Hauptbereiche, u. zwar rot, grün und blau, deren Form ungefähr den Empfindlichkeitskurven für die 3 Emulsions-schichten beim Farbfilm entspricht u. die jede etwas mehr als ein Drittel des gewöhnlichen Spektralbereichs umfassen. Maxima bei ungefähr 660 m $\mu$  (rot), 540 m $\mu$  (grün) u. 430 m $\mu$  (blau). Da sich je zwei Gebiete überdecken, werden noch 2 kleine Dreiecke in neuer Farbe beobachtet, u. zwar im Grenzgebiet zwischen rot u. grün ein gelbes Dreieck mit größter Höhe ungefähr bei 580 m $\mu$ ; im Grenzgebiet grün-blau ein entsprechendes grün-blaues Dreieck mit seiner oberen Spitze nahe 480 m $\mu$ . Die Angaben gelten für Tageslichtfilm u. reichliche Belichtung; bei Unterbelichtung treten nur die 3 Hauptbereiche auf, während die Dreiecke wegfallen. — Die blauen, grünen u. roten Hauptteile kommen jeder zustande aus je zwei Farbschichten, während die kleinen Dreiecke nur die Farbe einer einzigen Farbschicht zeigen. Die Lage der Maxima der Farbgebiete wird vom Empfindlichkeitsbereich der 3 Schichten sowie von den Absorptionskurven für die in diesen Schichten gebildeten Farbstoffe bestimmt. (Nord. Tidskr. Fotogr. 27. 230—32. Aug. 1943. Stockholm, TH, Photograph. Labor.)  
v. DECHEND. 8630

**G. A. H. Elton und G. Macdougall**, *Die Ermittlung der Rauheit lithographischer Druckplatten*. Der Rauhwert R als Verhältnis der gesamten zur scheinbaren Oberfläche der Zinkdruckplatten wurde nach dem Verf. der Zers. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sowie aus der Beziehung für die Abkühlungsgeschwindigkeit nach NEWTON ermittelt. Im ersten Fall wird von der Lithographenplatte ein Abzug auf einer Kunststoffolie (Celluloseacetat oder -nitrat) hergestellt, dieser in ein Silberbad gebracht, wobei sich Ag nur auf den Erhöhungen abscheidet, u. die vorhandene Ag-Menge durch die katalyt. Zers. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gemessen. Beide Verf. ergeben miteinander gut übereinstimmende Werte. Ferner wird das spezif. Oberflächenvol. pyknometr. nach einer Verdrängungsmeth. gemessen. Die Korntiefe schließlich wird nach dem Verf. des Abpolierens, durch Ausmessen der photographierten Querschnitte sowie mittels eines Profilometers bestimmt. Aus dem Verhältnis der beiden letzten Kennwerte kann man in erster Annäherung auf die Form vierseitiger Pyramiden bei den einzelnen Körnern schließen. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 212—15. Juli 1946.) HENTSCHEL. 8644

REDAKTIONSSCHLUSSZ: 6. März 1958

Herausgeber und verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Berlin N 4, Schiffbauerdamm 19.  
Redaktion: Dr. Willi Barz, Berlin N 4, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 55 71. Verlag: Akademie-Verlag GmbH., Berlin W 8, Mohrenstr. 39; Fernsprecher: 20 03 86, Postscheckkonto Berlin 350 21. Bestell- und Verlagsnummer: 1007/117/II—Bd. 8. Preis DM 52,—. Satz und Druck: Druckhaus „Maxim Gorki“, Altenburg. Veröffentlicht unter der Lizenznummer: 202-100/554/58. Printed in Germany.