Chemisches Zentralblatt

1947 Nr. 4 Ergänzungsband

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Henry E. Duckworth und **Benjamin G. Hogg**, *Relative Häufigkeit der Kupferisotope und die Brauchbarkeit der photometrischen Methode zum Nachweis geringer Änderungen in der Isotopenhäufigkeit.* Mit einem doppelfokussierenden Massenspektrographen von DEMPSTER wurde das Häufigkeitsverhältnis der beiden Cu-Isotope photometr. bestimmt. Gemäß der allg. Meth. von MATTAUCH u. EWALD (Z. Physik. **122.** [1944.] 314. u. C. **1945.** II. 935) wurde die Schwärzungskurve der Platten erhalten unter Benutzung der Zn-Isotope als Standards. Ein Messingstab diente als eine der Elektroden u. lieferte sowohl die Zn- wie die Cu-Ionen. Das Verhältnis $^{63}Cu/^{65}Cu$ ergab sich im Mittel aus 21 Massenspektren zu 2,277 $\pm$ 0,017 oder 69,48/30,52. Nimmt man als Packungsanteil für beide Cu-Isotope — 8,03 $\pm$ 0,10 $\cdot$ 10^{-4} u. das obige Verhältnis, dann erhält man ein chem. Atomgewicht von 63,542 $\pm$ 0,006. Dieser Wert steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem von HÖNIGSCHMID u. JOHANNSEN (C. **1945.** II. 337) erhaltenen Wert von 63,542. Die angegebene Meth. eignet sich zur Best. von Änderungen der natürlichen Häufigkeit bis herab zu etwa ½ %. (Physic. Rev. [2] **71.** 212. 1/2. 1947. Middleton, Conn., Wesleyan Univ., Scott Labor.) GOTTFRIED. 13

Norman J. Field, A. P. De Bretteville jr. und **H. D. Williams**, *Phasenübergang in Bariumtitanatkrystallen, der durch Infrarotabsorption verursacht ist.* Vff. konnten durch direkte mkr. Beobachtung von synthet. $BaTiO_3$-Krystallen im polarisierten Licht bestätigen, daß bei 120° eine Umwandlung von tetragonaler in kub. Symmetrie stattfindet u. eine Diskontinuität in den elektr. Eigg. vorhanden ist. Beobachtet man plattenähnliche Makrokrystalle von $BaTiO_3$, bei mäßiger Beleuchtung mit einer W-Lampe zwischen gekreuzten Nichols, so erscheint der Krystall opt. anisotrop. Verstärkt man die Intensität der Beleuchtung, so tritt Umwandlung in die isotrope Phase ein, u. zwar beginnt diese reversible Umwandlung an dem Punkt konzentriertester Beleuchtung u. setzt sich von dort sehr schnell nach der Peripherie des Krystalls zu fort. Es gibt zwei Erklärungsmöglichkeiten: a) der Krystall absorbiert infrarote Strahlung von der W-Lampe u. wandelt sie in Wärmeenergie um u. b) diese Hitze genügt, um die Temp. des Krystalls von 20° auf 120° zu steigern. Eine Bestätigung für a) ist, daß der Krystall, wenn er isotrop geworden ist, bei Beblasen mit kalter Luft sofort wieder anisotrop wird u. ferner, daß bei Zwischenschaltung eines Blaufilters die isotrope Form sich wieder in die anisotrope Phase umwandelt. Bei Beleuchtung mit einem Kohlelichtbogen tritt keine Umwandlung ein. Für b) spricht, daß auf einem heizbaren Mikroskoptisch die Umwandlung in die isotrope Phase bei Verwendung eines Tageslichtfilters u. mäßiger Beleuchtung bei 122—123° eintritt. (Physic. Rev. [2] **72.** 1119—20. 1/12. 1947. Fort Monmouth, N.J., Corps Engineering Laborr. u. Cleveland, O., Harshaw Chem. Co.) GOTTFRIED. 18

A. R. Miller, *Statistische Mechanik binärer Mischungen.* Von ALFREY u. MARK (C. **1946.** I. 1079) wurde eine Meth. zur Berechnung des Zustandsintegrals einer kondensierten bin. Mischung angegeben, bei der nur die Komplexionen von Paaren benachbarter Teilchen betrachtet werden. Diese Meth. wird einer Kritik unterzogen. (J. chem. Physics **15.** 513. Juli 1947.) WALDMANN. 22

Je. Ja. Gorenbein, *Physikalisch-chemische Untersuchungen konzentrierter Lösungen.* 8. Mitt. *Die Systeme $HgBr_2$–$AlBr_3$ und NH_4Br–$AlBr_3$ in geschmolzenem Zustand (Elektrische Leitfähigkeit, Viscosität und spezifisches Gewicht).* Vf. untersuchte das Syst. $HgBr_2$–$AlBr_3$ bei 110, 120, 130 u. 140° bei Konzz. bis zu 40,32% $HgBr_2$ sowie das Syst. NH_4Br–$AlBr_3$ bei denselben Tempp. u. 150° u. bei Konzz. zwischen 9,19 u. 15,5%. Für die Theorie, die ausführlich dargelegt wird, ist der Verlauf der korr. mol. Leitfähigkeit als Funktion der Konz. wichtig, der anomalen Charakter zeigt. (Die korr. mol. Leitfähigkeit ergibt sich aus der n. durch Multiplikation mit η_L/η_0, wobei η_L bzw. η_0 die Viscosität der Lsg. bzw. des W. ist.) Grundlegend ist die Hypothese, daß jeder gelöste Stoff in den Zustand überzugehen bestrebt ist, in dem er wäre, wenn er geschmolzen (also fl.) wäre. (Vgl. auch C. **1950.** II. 1444.) (Журнал Общей Химии J. allg. Chem.] **17.** (**79.**) 873—86. Mai 1947. Kiew, Inst. für Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) KIRSCHSTEIN. 22

Albert J. Phillips, *Die Trennung von Gasen von geschmolzenen Metallen.* Es werden an verschied. Metallen Gleichgewichtsunterss. zwischen CO u. CO_2 bei 1540° sowie zwischen H_2 u. H_2O bei 1600° durchgeführt. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß irgend eine gut definierte Gas–Metall-Rk. auf der Basis einer einfachen Gleichgewichtschemie u. der Phasenregel erklärt werden kann. Für die Hochtemp.-Systeme kommen die Gleichgewichtsbedingungen den in der Praxis gegebenen Bedingungen sehr nahe. Begriffe, die Metastabilität, Übersättigung, koll. Dispersionen u. a. betreffen, brauchen zur Erklärung der angeblich paradoxen Gaserscheinungen nicht angezogen zu werden. (Metals Technol. **14.** Nr. 4. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. techn. Publ. Nr. 2208. 1—30. Juni 1947. Barber, N. J., American Smelting and Refining Co.) Hochstein. 22

Hubert Forestier und **Charles Haasser,** *Einfluß von Wasserdampf auf die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Eisen (III)-oxyd und verschiedenen Metalloxyden.* In Fortsetzung der Unterss. von Forestier u. Perret (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **223.** [1946.] 375) untersuchten Vff. die Rk. zwischen Fe_2O_3 einerseits u. NiO, MgO u. PbO anderseits bei Ggw. von Wasserdampf. Die Oxydgemische wurden auf drei verschied. Arten hergestellt: 1. durch gleichzeitige Fällung u. Trocknen bei 100° u. 10^{-5} mm, 2. durch getrennte Fällung, Trocknen der Komponenten bei 100° u. Hochvakuum u. Mischen der Oxyde in einem Spezialmörser u. 3. durch getrennte Fällung, einstündiges Erhitzen auf 750° u. Mischen wie unter 2. Die Oxydgemische wurden 15 Min. auf 415° erhitzt, u. zwar entweder an der Luft oder in einem Strom von auf 415° überhitztem Wasserdampf. Ganz allgemein ergab sich für die Verss. im Wasserdampf eine z. T. sehr viel größere Reaktionsgeschwindigkeit als für die Rkk. in Luft. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. (Vgl. auch C. **1950. II.** 1778.) (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225.** 188—89. 21/7. 1947.) Gottfried. 28

R. F. Strickland-Constable, *Die Wechselwirkung zwischen Kohlefäden und Stickoxydul, Kohlendioxyd und Wasserdampf bei hohen Temperaturen.* Unters. über die Einw. von N_2O, CO_2 u. H_2O auf Kohlefäden bei Tempp. zwischen 900 u. 2000° u. bei Drucken unterhalb 1 mm Hg. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt bei CO_2 u. H_2O von 900—1200°, bei N_2O sogar bis zu 1600° an, um dann bis 2000° konstant zu bleiben. Dabei hängen die Reaktionsgeschwindigkeiten teilweise von der unmittelbaren Vorgeschichte des Fadens ab, bes. zwischen 1200 u. 1600°. Es zeigt sich dabei, daß eine Vorerwärmung auf höhere Tempp. die Reaktionsgeschwindigkeit bei tieferen Tempp. red., wohingegen vorangehende Rkk. bei niederen Tempp. die Geschwindigkeit der nachfolgenden Rkk. bei höheren Tempp. steigern. Bei den Rkk. mit N_2O u. H_2O wird als O-haltiges Reaktionsprod. hauptsächlich CO neben wenig CO_2 gebildet. (Trans. Faraday Soc. **43.** 769—78. Nov./Dez. 1947. Oxford, Univ., Phys. Chem. Labor.) Walter Schulze. 28

Charles P. Fenimore, *Die homogene Reaktion zwischen Stickoxyd und Kohlenmonoxyd.* Die Rk. $2NO + 2CO \rightarrow N_2 + 2CO_2$ verläuft zwischen 1000—1300° deutlich als Oberflächenrk. nach einer Gleichung nullter Ordnung. Zwischen 1380—1580° gehorcht sie als homogene Rk. der folgenden Gleichung dritter Ordnung: $d\,NO/dt = -k\,[NO]^2[CO]$. Die erforderlichen hohen Tempp. beeinträchtigen die Genauigkeit der Temp.-Messung; die Versuchsdaten lassen sich am besten wiedergeben durch die Gleichung: $k = 2 \cdot 10^{10} \cdot e^{-49{,}600/RT}$ sec^{-1} mol^{-2} l. (J. Amer. chem. Soc. **69.** 3143—44. Dez. 1947. Aberdeen, Proving Ground, Md. Ballistic Res. Laborr.) Gabriele Günther. 28

Robert E. Connick, *Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf unterchlorige Säure in sauren, Chlorion enthaltenden Lösungen.* Die Kinetik der Rk. zwischen H_2O_2 u. Cl_2 wurde ir verd. salzsauren Lsgg. untersucht. Der Verlauf ist folgendermaßen zu beschreiben: $H_2O_2 + Cl_2 \rightleftharpoons H^\cdot + Cl' + HOOCl$ (1) u. $HOOCl \rightarrow O_2 + H^\cdot + Cl'$ (2). In Lsgg., die an HCl stärker als 1mol. sind, ist (2) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, in verdünnteren Lsgg. dagegen (1). Die Geschwindigkeitskonstante der bimol. Hinrk. von (1) hat bei 25° u. der Ionenstärke Null den Wert $1{,}1 \cdot 10^4$ Liter · Mol^{-1} · min^{-1}, die Aktivierungsenergie beträgt 10700 cal. In Lsgg., die an *HCl* weniger als 10^4 mol. sind, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt $ClO' + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + Cl'$. Die Geschwindigkeitskonstante dieser bimol. Rk. ist bei 25° $1{,}7 \cdot 10^5$ Liter · Mol^{-1} · min^{-1} bei der Ionenstärke Null. Die Aktivierungsenergie beträgt hier 11600 cal. Im Konzentrationsbereich von $[H^\cdot] \cdot [Cl'] = 10^{-5}$—$10^{-8}$ erfolgt die Rk. teilweise nach den beiden besprochenen Mechanismen, teilweise nach einem dritten, der kurz erwähnt wird. (J. Amer. chem. Soc. **69.** 1509—14. Juni 1947.) Schütza. 28

Ss. Kiperman, *Die Kinetik der Ammoniaksynthese auf Ruthenium.* Unter Bezugnahme auf die Theorie von Temkin u. Pyshew (C. **1941.** I. 2350) u. eine frühere Arbeit

des Vf. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **20.** [1946.] 369) wird für die NH_3-Synth. (untersucht bei 552—736°) die starke H_2-Adsorption auf Ru als maßgebend ermittelt. Die Annahme, daß die Oberfläche des Katalysators für die N_2- u. die H_2-Adsorption uneinheitlich sei, führt zu einer Reaktionsgleichung, die vom Experiment nicht so gut bestätigt wird. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **21.** 1435—48. Dez. 1947. Moskau, Phys.-chem. Karpow-Inst., Labor. für chem. Kinetik.) Kirschstein. 31

Alwyn G. Evans und **G. W. Meadows**, *Die katalytische Oxydation von Schwefeldichlorid durch Sauerstoff.* Die Oxydation von SCl_2 mit Luft an Aktivkohle als Katalysator wurde bei 193, 238 u. 320° untersucht u. die Gleichgewichtskonstante bestimmt. Die Ergebnisse werden diskutiert unter der Annahme, daß zuerst die irreversible Rk. $SCl_2 + O_2 \rightarrow SO_2Cl_2$ stattfindet u. sich anschließend ein Gleichgewicht einstellt nach $SCl_2 + SO_2Cl_2 \rightleftharpoons 2\,SOCl_2$. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante ergibt sich, daß die Rk. exotherm ist (18 kcal). (Trans. Faraday Soc. **43.** 667—74. Okt. 1947. Manchester, Univ., Dep. of Chem.) W. Albrecht. 31

R. Pinoir und **J. Pourradier**, *Die Wirkung des Ultraschalls auf die sensiblen Schichten.* Im Gegensatz zu den Behauptungen anderer Forscher, wonach der Ultraschall auf empfindliche Schichten ähnlich wie das Licht wirkt, wird festgestellt, daß die photograph. Wrkg. in der Tat auf der Luminescenz beruht, die der Ultraschall im W. hervorruft, daß indessen in Ggw. eines Entwicklers sich außerdem ein sek. chem. Vorgang abspielt. Schließlich wird in gewissen Fällen kein Lichteindruck, sondern eine deutliche Desensibilisierung der sensiblen Schicht gegenüber einem weiteren Lichteindruck festgestellt. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **44.** 261—65. 1947.) Wesly. 60

Fritz G. Müller, Theoretische Kapitel aus der allgemeinen Chemie. Eine kurze Einführung in die wichtigsten chemischen Gesetze. Zürich: Wurzel. 1945—47. Hauptwerk: 5. Aufl. 1947. (95 S.) sfr. 5,50. Anhang: Lösungen zu den Übungen Nr. 1—162. 4. Aufl. 1945. (19 S.) sfr. 2,—.

A_1. Atombausteine. Atome. Moleküle.

Robert Faure, *Ein Integral erster Ordnung.* Kurze Notiz über eine korrespondenzmäßige Beziehung zwischen der klass. u. der Wellenmechanik. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224.** 797—98. 17/3. 1947.) Kirschstein. 80

John L. Powell, *Rekursionsformeln für die Coulomb-Wellenfunktionen.* Die Coulomb-Wellenfunktionen, angegeben von Yost, Wheeler u. Breit, werden für verschied. Werte des Drehimpulses u. gleiche Werte des Parameters für den Kernradius durch Rekursionsformeln verknüpft, deren Ableitung gezeigt wird. (Physic. Rev. [2] **72.** 626—27. 1/10. 1947. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin.) Weiss. 80

J. Hamilton, *Die Theorie der Strahlungsdämpfung.* Der Aufsatz entstammt einem Vers., ein besseres Verständnis der Quantentheorie der Strahlungsdämpfung von Weisskopf u. Wigner, Heitler, Wilson, Heitler u. Peng zu bekommen. Peng gab an, daß die Dämpfungsgleichung von Heitler u. Peng aus der Entartung der ungestörten Zustände von Teilchen u. Strahlung entsteht. Vf. untersucht die Entartung, indem er das Syst. in einen Kasten einschließt. Die Energieniveaus sind folglich diskret. Emission u. Streuung werden für diesen Fall exakt mit der Einschränkung behandelt, daß physikal. unwichtig erscheinende Zustände vernachlässigt werden. Es ergibt sich dabei, daß die Entartung bei der Lsg. keine Rolle spielt. Die Störungsmeth. läßt sich nicht auf die starke Wechselwrkg. bei der Streuung anwenden. Der Hauptunterschied zwischen dem Verh. des Modells u. dem beobachteten der atomaren Strahler liegt in der Linienverschiebung. Die Mitte der Linie fällt im Endzustand nicht mehr mit der ursprünglichen zusammen, die Form ist die übliche. Die Verschiebung ist sehr groß u. wird red., wenn physikal. sehr unwahrscheinliche Zustände eingeführt werden, in denen sich das Atom im angeregten Zustand in Ggw. von zwei Photonen befindet. (Proc. physic. Soc. **59.** 917—40. Nov. 1947. Manchester, Univ.) Weiss. 80

Aurel Wintner, *Stabilität bei hohen Frequenzen.* Es wird bewiesen, daß für einen linearen, nicht konservativen Oscillator keine Stabilität der Schwingungen erreicht wird, wenn die Frequenz mit der Zeit unbegrenzt wächst. (J. appl. Physics **18.** 941—42. Nov. 1947. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.) Pieplow. 80

C. Jayaratnam Eliezer, *Quantenelektrodynamik und Photonen niedriger Energie.* Die Wahrscheinlichkeit bestimmter Übergangsprozesse, die Photonen mit niedriger Energie betreffen, wird untersucht auf der Grundlage der Diracschen Quantentheorie für Felder. Es wird gezeigt, daß die Behandlung, bei der eine Entw. nach Potenzen von e^2/hc benutzt wird, widerspruchsvoll ist, da sie zu einem unendlichen Wert

für die Wahrscheinlichkeit führt, wenn man über die Photonen mit niedriger Frequenz integriert. Es wird so deutlich, daß Diracs Quantentheorie für Felder nicht die Schwierigkeit der Infrarotkatastrophe der älteren Theorien beseitigt. Man muß daher bei der Behandlung von Vorgängen, die Photonen niedriger Energie betreffen, auf die Entw. nach Potenzen der Feinstrukturkonstante e^2/hc verzichten u. dafür approximative Methoden wie etwa die von Bloch u. Nordsieck benutzen. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **191**. 133—36. 26/9. 1947. Cambridge, Univ., Christ's Coll.) Liebermann. 80

I. I. Goldmann, *Schwingungen eines Elektronengases bei Fermis Verteilungsfunktion im Zustande der Entartung.* Es wird die Lsg. der Aufgabe vom zeitlichen Verh. der Perturbation der D. bei gegebenen Anfangsbedingungen geboten, sowie die Aufgabe der Schwingungen vom Typ exp ($i\omega t$) des Elektronengases im Zustande der Entartung betrachtet. — Ausgehend von der Annahme, daß das Elektronengas sich in einem dem Gleichgewicht nahen Zustande befindet, wird dieser durch die Verteilungsfunktion $\Phi(v^2) + f(t, r, v)$ (Zeit, Koordinaten, Geschwindigkeit) durch Wlassows (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 8. [1938.]291) kinet. Gleichung beschrieben u. ein Ausdruck für die Abhängigkeit von p u. k bei einer willkürlichen Gleichgewichtsfunktion der Verteilung gefunden. Diese Abhängigkeit wird für den Fall eines nicht perturbierten Elektronengases im Falle einer Verteilung nach Fermis Funktion berechnet. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] **17**. 681—85. Aug. 1947. Moskau, Staatl. Lomonossow-Univ.) v. Wilpert. 80

W. Horning und **M. Weinstein**, *Mesonenerzeugung.* Eine schon von Mc Millan u. Teller (C. **1948**. I. 1077) durchgeführte Berechnung des Reaktionsquerschnittes in der Nähe der Schwellenenergie, welche durch die Anwesenheit vieler Neutronen erniedrigt werden soll, wird von Vff. wiederholt, da gezeigt werden konnte, daß McMillan u. Teller die Herabminderung der Schwellenenergie überschätzt haben. (Physic. Rev. [2] **72**. 251. 1/8. 1947. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Physics.) O. Eckert. 85

M. Conversi, E. Pancini und **O. Piccioni**, *Über den Zerfall von negativen Mesonen.* Gemessen wurden die β-Zerfallsgeschwindigkeiten von negativen Mesonen unter Benutzung von Fe u. C als Absorber. Bei den Verss. mit Fe ergab sich, daß überhaupt keine oder nur ganz wenige negative Mesonen dem β-Zerfall unterliegen. Dagegen wurde bei C als Absorber eine große Ausbeute an negativen Zerfallselektronen erhalten. (Physic. Rev. [2] **71**. 209—10. 1/2. 1947. Rom, Univ., Ist. di Fisica, Centro di Fisica Nucleare.) Gottfried. 85

Harold K. Ticho und **Marcel Schein**, *Über die Änderung der mittleren Lebensdauer von negativen Mesonen.* Kurze Bemerkung über Unstimmigkeiten, die zwischen der Beobachtung von Mesonenzerfall u. der Theorie des Mesoneneinfangs durch Kerne aufgetreten sind. (Physic. Rev. [2] **72**. 248—49. 1/8. 1947. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Physics.) Kirschstein. 85

Gérard Petiau, *Über Austauschprozesse bei Mesonen.* Zur Erklärung der von Thibaud (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **222**. [1946.] 984; **224**. [1947.] 739 u. 914) bei β-Aktivität gefundenen Teilchenstrahlen positiver u. negativer Ladung — Elektrinos — stellt Vf. für die Dissoziation der Kernteilchen oder Nucleonen — Neutronen u. Protonen — Schemata für Kettenzerfall auf, wonach z. B. ein physisches Neutron in ein neutrales vektorielles Meson mit dem Spin $h/2\pi$ u. in ein Neutron mit einem Spin $-h/4\pi$ zerfällt, letzteres wiederum in ein geladenes pseudoscalares Meson mit dem Spin 0 u. ein Proton vom Spin $+h/4\pi$, welches andererseits mit dem neutralen vektoriellen Meson ein Proton vom Spin $+h/4\pi$ ergibt, das sich schließlich auf seinem Wege mit dem pseudoscalaren Meson wiederum zum ursprünglichen Neutron mit dem Spin $+h/4\pi$ vereinigt. Durch diese hierbei eingeführte Zerlegung der Mesonen in 2 Typen mit verschied. Spin ergeben sich auch 2 verschied. Typen für die Kernumwandlungen beim β-Zerfall, deren eine der normalen β-Aktivität u. deren andere dem von Thibaud gefundenen β-Zerfall entspricht. Die n. β-Strahlung wäre demnach eine Folge von Umladungsvorgängen im Kern, während die Thibaudschen Elektrinos beim Spinaustausch im Kern aufträten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224**. 1338—41. 12/5. 1947.) Walter Schulze. 85

M. M. Mills und **R. F. Christy**, *Augerschauer.* Unter der Annahme von prim. Protonen in der Höhenstrahlung verlangen die Auger-Schauer eine sek. Quelle von energiereichen Elektronen oder Photonen. Vff. stellten Berechnungen darüber an, ob ein schnell zerfallendes Meson ($\nu \sim 10^{-9}$ Sek.) genügt, die Auger-Schauer u. Schauer in nicht abgeschirmten Ionisationskammern zu erklären. Vorläufig untersucht wurden die Koinzidenzschauerdaten von Lewis, die mit der Primärelektronenhypothese nicht in Einklang gebracht werden konnten. Nimmt man durch Elektronen bedingte Ionisation an,

dann müßte man Anregungselektronen mit einer Energie $> 10^{14}$ eV verlangen, die vor allem in der Nähe des oberen Randes der Atmosphäre erzeugt werden. Untersucht wurde noch die Möglichkeit, daß die Schauer von Kernzerfallsreaktionen herrühren. (Physic. Rev. [2] **71**. 275. 15/2. 1947. California Inst. of Technol.) Gottfried. 85

G. T. Satzepin und **W. W. Miller**, *Über die Breite von Auger-Schauern.* Zur Messung der Breite von Auger-Schauern (Herbst 1946, Pamir 3860 m Höhe) wird eine aus zwei Zählrohrgruppen bestehende Anordnung verwendet, von denen jede wiederum aus zwei zusammengekuppelten Zählrohrsystemen besteht. Trennschärfe $\tau = 4 \cdot 10^{-6}$ sec; die Zahl der zufälligen Koinzidenzen ist bis auf 0,03 pro Stde. herabgedrückt. Der Abstand der Zählrohrgruppen wird von 2—980 m variiert (mit u. ohne Pb-Abdeckung 12 bzw. 7 cm). Bis zu 100 m befriedigende Übereinstimmung mit der Kaskadentheorie; über 100 m übersteigen die experimentell gefundenen Werte die theoret. um das 10 bis 100fache. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] **17**. 939—40. Okt. 1947. Lebedew-Inst. für Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Amberger. 85

A. Ssacharow, *Die Entstehung der harten Komponente der kosmischen Strahlen.* Es wird die Entstehung der Mesonen durch Photonen u. Nucleonen untersucht, u. zwar im relativist. Gebiet sowie in der Nähe der Generationsschwelle, unter 2 bestimmten Voraussetzungen über die gegenseitige Wrkg. der Nucleonen: 1. ein skalares Mesonenfeld, 2. ein pseudoskalares Mesonenfeld, in welchem eine „Ladungs"-Einw. mit den Nucleonen im Gegensatz zur „Dipolwrkg." erfolgt. Beide Arten der Einw. sind von Tamm (J. Physics [Moskau] **9**. [1945.] 499) in seiner Theorie der Kernkräfte postuliert worden. — Bei geringen Entfernungen wirken die Nucleonen nach dem 1/r-Gesetz, nach Tamms Theorie. Es werden sehr viel mehr neutrale als geladene Mesonen gefunden. Im Falle der Photonen ist die Entstehung ungeladener Mesonen klass. erklärbar, während der relativist. Fall für die Bremsung schwerer Teilchen (Protonen) gilt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] **17**. 686—97. Aug. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. Wilpert. 85

G. T. Satzepin und **L. Ch. Eiduss**, *Die Absorption von Teilchen von atmosphärischen kosmischen Strahlungsschauern in Blei.* Vff. halten die breiten, starken, im Herbst 1946 am Pamir in 3860 m Höhe nach Durchgang durch 12—46 cm Pb untersuchten Schauer in der Luft nicht für Mesonen, sondern für Elektronen hoher Energie, wobei die Möglichkeit einer Mesonenerzeugung im Pb nicht ausgeschlossen ist. Die Annahme einer Existenz zahlreicher breiter, starker Mesonenschauer oder starker Mesonenanhäufung in den Auger-Schauern wird nicht bestätigt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] **17**. 937—38. Okt. 1947. Lebedew-Inst. für Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Amberger. 85

W. F. G. Swann und **P. A. Morris**, *Abnormale Absorption der Höhenstrahlung in Blei bei geringen Breiten.* Mit 2 Höhenstrahlteleskopen wurden in Bocayuva (7° S) u. in Swarthmore (51,5° N) die Absorptionen in Pb verschied. Dicke gemessen. Die Bocayuva-Kurve zeigt bei 22 cm totaler Pb-Dicke eine Erniedrigung von 10%, die mit der von Bangalore ungefähr übereinstimmt, während die Swarthmore-Kurve diese nicht zeigt. Dieses Phänomen scheint von einer bei höheren Breiten nicht vorkommenden Komponente herzurühren. (Physic. Rev. [2] **72**. 1262. 15/12. 1947. Swarthmore, Franklin Inst.) Steil. 85

Peter A. Morris, W. F. G. Swann und **H. C. Taylor**, *Der Breiteneffekt der Höhenstrahlung in Seehöhe.* (Vgl. vorst. Ref.) Zwischen Rio de Janeiro u. Boston wurde die vertikale Intensität der totalen u. harten Komponente der Höhenstrahlung mit einem Teleskop gemessen. Die harte Komponente wurde durch 8 u. 16 cm Pb gemessen. Der Breiteneffekt ist für die totale Strahlung u. die harte Komponente kleiner als früher mitgeteilt wurde. Nach den Ergebnissen des Vf. existiert in Seehöhe ein Breiteneffekt für die weiche Strahlung in gleicher Größenordnung wie für die Gesamtstrahlung bzw. für die harte Komponente. (Physic. Rev. [2] **72**. 1263—64. 15/12. 1947. Swarthmore, Franklin Inst.) Steil. 85

Ss. A. Asimow, W. I. Weksler, N. A. Dobrotin, G. B. Shdanow und **A. L. Ljubimow**, *Intensitätsmessungen kosmischer Strahlen nach der Teleskopmethode.* Bei allen bisherigen Messungen nach der Teleskopmeth. wurden die Rolle der Streuung an den Zählerwänden u. der harten Schauer u. die Berücksichtigung von zur weichen Komponente seitlichen Schauern nicht richtig durchgeführt. Der große Unterschied in den Messungen läßt sich durch die unterschiedlichen Teleskopwinkel u. Wandstärken der Zähler deuten. Vff. führten Messungen der harten u. weichen Komponente der kosm. Strahlung in Höhen von 3860 u. 5000 m durch u. konnten feststellen, daß zur Vermeidung von Fehlern

in den Resultaten außer anderem die Zähler dünnwandig sein u. aus einem Material mit niedrigem Atomgewicht bestehen müssen, das Teleskop einen großen Teleskopwinkel besitzen muß, um die Streuung u. die Seitenschauer auszuschalten, u. man die Seitenschauer sowohl für die weiche als auch die harte Komponente berücksichtigen muß. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] **17**. 79—86. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Helms. 85

Ss. A. Asimow, W. I. Weksler, G. B. Shdanow und **A. L. Ljubimow**, *Intensitätsmessung der kosmischen Strahlung in Höhen von 3860 und 5000 m.* In beiden Höhen wurden die Intensitätsmessungen mit 2 Teleskopen durchgeführt, deren Teleskopwinkel sich um mehr als das sechsfache unterschieden u. die aus Duraluminium u. Messing bestanden. Sie wurden mit CH_4 bzw. mit Ar + C_2H_4 im Verhältnis 4 : 1 gefüllt. Das Verhältnis der Intensitäten der weichen u. harten Komponente war in beiden Fällen sehr unterschiedlich, während die Intensität der durchdringenden Komponente beide Male gleich war. Vff. diskutieren die Ergebnisse unter Beachtung von Mesonenbldg. u. -zerfall. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] **17**. 87—91. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Helms. 85

R. Latham, *Kernmagnetische Momente.* Eine empir. regelmäßige Änderung in den kernmagnet. Momenten der Elemente als Funktion ihrer Ladung u. des Spins wird beschrieben. Trägt man die magnet. Momente der Kerne gegen den Spin auf, so liegen die Punkte in der Nähe zweier paralleler Kurven. Die Kerne mit ungerader Zahl von Neutronen geben Kurven, die mehr oder weniger horizontal bleiben, während für Kerne mit ungerader Protonenzahl die Kurven mit zunehmendem Spin ansteigen. (Dies gilt für schwerere Kerne.) Trägt man die Kerne in ein Diagramm ein, dessen Koordinaten Spin u. Kernladung sind, so gibt es Gebiete, innerhalb deren alle Punkte entweder zur höheren oder zur niedrigeren Kurve gehören. Es wird versucht, die Grenzen der Gebiete mathemat. auszudrücken. — Eine Beziehung zwischen dieser Regelmäßigkeit u. dem Überschuß der Neutronenzahl über die Protonenzahl im Kern wird vorgeschlagen. — Zur sicheren Begründung der Beziehung bedarf es weiteren Versuchsmaterials. Wenn die Einteilung in Gebiete gesichert u. ihre Grenzen genauer bestimmt werden könnten, so wäre eine nützliche Indication für die Art der Struktur gegeben, die in den schwereren Kernen vorliegt. (Proc. physic. Soc. **59**. 979—81. 1/11. 1947. Cambridge, Cavendish Labor.) v. Dechend. 90

F. Bloch, E. C. Levinthal und **M. E. Packard**, *Relative Kernmomente von ^1H und ^2H.* Die relativen Kernmomente des ^1H u. ^2H wurden zu $\mu_1/\mu_2 = 3{,}257195 \pm 0{,}00002$ bestimmt. (Physic. Rev. [2] **72**. 1125—26. 1/12. 1947. Stanford, Calif., Univ.) Stage. 90

Arne Johansson, *Die durch das Studium ihrer γ-Strahlen erschlossenen Kernniveaus von ThC′ und ThD.* Mittels eines β-Strahlspektrometers wurde die γ-Strahlung von Thi (C + C′ + C″) durch die von ihnen stammenden Sekundärelektronen studiert. Es exustieren γ-Strahlen von 1,03 u. 0,84 MeV. Aus dem Sekundärelektronenspektrum wurde versuchsweise die Intensität der γ-Linien bestimmt u. als Verhältnis der Intensitäten der γ-Strahlen von 0,58 u. 0,51 MeV 2:1 gefunden. Weiter wurde ein Termschema für ThC′ aufgestellt. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A **34**. Nr. 9. 1—8. Sept. 1947.) Steil. 90

H. Feshbach, D. C. Peaslee und **V. F. Weisskopf**, *Über die Streuung und Absorption von Teilchen durch Atomkerne.* Die Streuung u. Absorption von Neutronen, Protonen oder anderen Teilchen durch Kerne wird gewöhnlich durch ein Bild beschrieben, das auf der Existenz gewisser Resonanzzustände des zusammengesetzten Kerns beruht. Der Wirkungsquerschnitt dieser Prozesse u. seine Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Teilchen werden durch die Breit-Wignersche Formel wiedergegeben, die in enger Analogie mit den entsprechenden Ausdrücken in der opt. Dispersion aufgebaut ist. Vff. schlagen in der vorliegenden Arbeit einen anderen Weg ein zur Ableitung von Ausdrücken für die Absorptions- u. Streuwirkungsquerschnitte. Das Ergebnis ist sehr ähnlich den Formeln von Breit-Wigner, nur enthalten die Ausdrücke nicht eine Summierung über sehr entfernte Niveaus. Die Wirkungsquerschnitte werden bestimmt durch eine Funktion f(E), die gleich ist dem Verhältnis der Ableitung zu dem Wert der Eigenfunktion des an der Oberfläche des Kerns einfallenden Teilchens. Einige charakterist. Eigg. wie die Neutronenbreite $\Gamma_n(r)$ u. die Resonanzenergie E_r kann man in Form einiger allgemeiner Eigg. dieser Funktion f ausdrücken. Um numer. Werte für die Wirkungsquerschnitte zu erhalten, hat man nur gewisse einfache Annahmen wegen des allgemeinen Verh. der Funktion f(E) zu machen. (Physic. Rev. [2] **71**. 145—58. 1/2. 1947. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Physics Dep.) Gottfried. 100

J. K. Bøggild, O. H. Arrøe und **T. Sigurgeirsson**, *Nebelkammeruntersuchungen über die Bremsung von Elektronen und Kernen von Spaltstücken in verschiedenen Gasen.* Die Reichweite von Spaltstücken in verschied. Gasen wurde mit der Nebelkammer untersucht. Die reduzierte Reichweite nimmt von X bis He zu. ist in He um ungefähr 18% größer als in Ar. Die reduzierte Reichweite in H ist kleiner als in allen untersuchten Gasen u. in Deuterium um 6% größer als in H. Während der Unterschied bei den Edelgasen dem Unterschied in der Elektronenbremsung zugeschrieben wird, ist der Unterschied zwischen D und H auf den Unterschied in der Kernbremsung zurückzuführen. (Physic. Rev. [2] **71**. 281—87. 1/3. 1947.) O. Eckert. 100

R. Serber, *Die Erzeugung von energiereichen Neutronen durch Abstreifen.* Energiereiche Neutronen können auf verschied. Weise erzeugt werden. Ein Deuton, das in einiger Entfernung an einem Atomkern vorbeifliegt, kann durch das Coulombsche Feld des Kerns gespalten werden; wenn das Deuton den Rand eines Kernes berührt, kann das Proton den Kern treffen u. abgestreift werden, während das Neutron den Kern verfehlt u. seinen Weg mit der Geschwindigkeit des einfallenden Deutons fortsetzt; endlich kann ein energiereiches Neutron durch direkten Zusammenstoß zwischen einem der Teilchen des Deutons u. einem Kernteilchen erzeugt werden. Vf. diskutiert in der vorliegenden Arbeit den zweiten Fall, den sogenannten Abstreifprozeß (stripping process). Der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß ist $\sigma = \frac{1}{2}\pi R R_d$, wobei R den Kernradius u. R_d den Radius des Deutons bedeuten, u. beträgt 0,1 barn für Be u. steigt auf 0,3 barn für U. Die Neutronenausbeute bei einem Durchgang des Deutonenstrahls durch eine Schicht von $^1/_{16}$ in. ist $^1/_{500}$ für Be u. $^1/_{400}$ für U. Die Neutronen treten mit einer Energie, die bei etwa $\frac{1}{2}$ E_d liegt, heraus u. haben eine Halbwertsbreite von $\Delta E_{1/2} = 1{,}5(E_d \cdot \varepsilon_d)^{1/2}$, hier bedeutet E_d die kinet. Energie des Deutons u. ε_d die Bindungsenergie. Für leichte Kerne ist die Halbwertsbreite der Neutronenwinkelverteilung $\Delta\vartheta_{1/2} = 1{,}6(\varepsilon_d/E_d)^{1/2}$. Die Halbwertsbreite nimmt etwas mit der Atomzahl zu, hauptsächlich wegen der Ablenkung des Deutons durch das Coulombsche Feld bei der Annäherung an den Kern u. zu einem kleineren Teil infolge der Vielfachtrennung in der Schicht. — Eine gleiche Anzahl von energiereichen Protonen wird durch den Abstreifprozeß erzeugt, wenn das Neutron den Kern trifft. (Physic. Rev. [2] **72**. 1008—16. 1/12. 1947. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Phys., Radiation Labor.) Gottfried. 100

H. Adolf S. Eriksson, *Die stationäre energetische und räumliche Verteilung von Neutronen in einem Medium von unbegrenzter Größe.* Die in einem früheren Aufsatz des Vf. erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Energieverteilung von Neutronen in einem homogenen abschwächenden Medium von unbegrenzter Größe benutzt Vf., um die stationäre energet. u. räumliche Verteilung von Neutronen zu finden, wenn sie gleichförmig von einer punktförmigen Quelle emittiert werden. Für kleine Energien wird eine asymptot. Formel angegeben u. für Kohlenstoff zahlenmäßig ausgewertet. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. B. **34**. Nr. 2. 1—8. März 1947. Upsala, Inst. für mechan. und theoret. Physik.) Weiss. 100

E. D. Courant und **P. R. Wallace**, *Schwankungen der Neutronenintensität im Kettenreaktionspile.* Es wurde eine partielle Differentialgleichung aufgestellt, mit deren Hilfe man die Intensitätsschwankungen der Neutronenerzeugung im Kettenreaktionspile beschreiben kann. Der Fall der gleichmäßigen Energieabgabe wurde bes. betrachtet. Bei mittlerer u. hoher Energie ergaben sich die Schwankungen nicht proportional $\sqrt{N}$, sondern proportional N, so daß die relativen Schwankungen sich einem konstanten Wert nähern (N = gesamte Neutronenintensität). Das Frequenzspektr. der Schwankungen wurde experimentell untersucht. (Physic. Rev. [2] **72**. 526. 15/9. 1947. Chalk River, Nat. Res. Council of Canada.) E. Reuber. 100

H. Feshbach und **L. I. Schiff**, *Schwellenenergien für die Erzeugung von Teilchen.* Bei Anwendung der relativist. Mechanik auf den zur Erzeugung von Teilchen notwendigen Stoßprozeß zeigt sich, daß die Schwellenenergien für den Fall der Erzeugung eines Nucleonenpaares beträchtlich herabgesetzt werden, wenn das gestoßene Teilchen schwerer als ein Proton ist u. beim Stoß intakt bleibt. Bei Übertragung von Impuls auf dieses Teilchen kann es leicht zerfallen. Die Bedingungen des Zerfalls werden diskutiert. (Physic. Rev. [2] **72**. 254. 1/8. 1947. Cambridge, Mass., Mass. Inst. of Technol.; Philadelphia, Pa., Univ.) O. Eckert. 100

A. C. Helmholz, Edwin M. McMillan und **Duane C. Sewell**, *Winkelmäßige Verteilung der Neutronen von mit 190 MeV Deutonen bombardierten Kathoden.* Ausführliche Wiedergabe der C. **1949**. I. 4 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] **72**. 1003—07. 1/12. 1947. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Phys., Radiation Labor.) Gottfried. 100

Sylvan Rubin, W. A. Fowler und **C. C. Lauritsen**, *Winkelmäßige Verteilung der $^7Li\,(p,\alpha)\,^4He$-Reaktion.* Gemessen wurde die winkelmäßige Verteilung der in der Rk.

$^7Li + {}^1H \rightarrow 2\ {}^4He$ erzeugten 8 cm-α-Teilchen für Protonenenergien von 400—1400 keV. Die Ausbeute an α-Teilchen in Abhängigkeit vom Winkel wurde erhalten durch Auszählen der einzelnen Spuren in der Emulsion. Auf jeder Platte wurden 3000—10000 Spuren gezählt bei 12—24 verschied. Winkelpositionen. Die beobachteten winkelmäßigen Verteilungsfunktionen sind graph. zusammengestellt. (Physic. Rev. [2] **71**. 212—14. 1/2. 1947. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., W. K. Kellogg Radiation Labor.)
Gottfried. 100

R. F. Christy und **S. Rubin**, *Winkelmäßige Verteilung der α-Teilchen aus $^7Li + p$.* Gemessen wurde die winkelmäßige Verteilung der α-Teilchen, die von der Beschießung einer dünnen Li-Target mit Protonen von 0,4—1,4 MeV herrührten. Die Verteilung kann gut wiedergegeben werden durch den Ausdruck $1 + A(E)\cos^2\vartheta$. A nimmt mit der Energie bis zu 0,9 MeV zu, wo es einen maximalen Wert von 2,1 hat; dann nimmt es langsam bis zu einem Wert von 1,8—1,4 MeV ab. Es wurde der Vers. gemacht, auf Grund der Dispersionstheorie die winkelmäßige Verteilung u. Verbindung mit der Größe u. der Energieabhängigkeit des gesamten Wirkungsquerschnitts zu verstehen. Obwohl der Wirkungsquerschnitt oberhalb 0,4 MeV nicht gut bekannt ist, scheint er keine ausgesprochene Resonanz von 0—1,4 MeV zu zeigen. Die Ergebnisse lassen sich gut deuten mit zwei Resonanzen mit $\Gamma \sim 1$ MeV bei 0 u. 1,8 MeV. (Physic. Rev. [2] **71**. 275. 15/2. 1947. California Inst. of Technol.)
Gottfried. 100

Sylvan Rubin, *Winkelmäßige Verteilung von weitreichenden α-Teilchen von angeregtem ^{20}Ne.* Es wird zunächst über einige vorläufige Messungen der winkelmäßigen Verteilung der 5,9 cm-α-Teilchen aus der Rk. $^{19}F(p, d)^{18}O$ berichtet. Die Messungen wurden durchgeführt mit einer dünnen BF_3-Target bei Protonenenergien von 1,14, 1,20 u. 1,33 MeV entsprechend den beiden höchsten Resonanzmaxima u. dem Minimum zwischen ihnen auf der Anregungskurve. Die winkelmäßige Verteilung wurde gemessen von 25—155° zu dem Protonenstrahl. Die Verteilungen waren ausgesprochen asymm. mit sehr viel größerer Ausbeute nach rückwärts als nach vorwärts. Vorläufige Messungen in der Nähe von 400 keV zeigten auch starke Asymmetrie, jedoch mit größerer Ausbeute nach vorwärts. Zur Anpassung der experimentellen Daten an die analyt. Winkelverteilungsfunktionen sind $\cos\vartheta$-Potenzen bis wenigstens $\cos^4\vartheta$ notwendig. Ein großer $\cos^3\vartheta$-Term bei 1,14 MeV u. große $\cos\vartheta$-Terme bei 1,20 u. 1,33 MeV deuten auf eine starke Interferenz zwischen angrenzenden α-emittierenden Zuständen von ^{20}Ne hin. Physic. Rev. [2] **71**. 275. 15/2. 1947. California Inst. of Technol.)
Gottfried. 100

I. Estermann, S. N. Foner und **O. Stern**, *Die mittleren freien Weglängen von Cäsiumatomen in Helium, Stickstoff und Cäsiumdampf.* Ausführliche Darst. der C. **1946**. I. 851 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] **71**. 250—57. 15/2. 1947. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol., Res. Labor. of Molecular Physics.)
Gottfried. 100

I. Estermann, O. C. Simpson und **O. Stern**, *Der freie Fall der Atome und die Messung der Geschwindigkeitsverteilung in einem Molekularstrahl von Cäsiumatomen.* Beobachtet wurde der freie Fall von Atomen in langen Molekularstrahlen von K- u. Cs-Atomen. Die Messung der Intensitätsverteilung in einem durch die Schwerkraft abgelenkten Strahl stellt die Geschwindigkeitsverteilung der Atomstrahlen dar u. gestattet eine genaue Best. dieser Verteilung. Aus den Ergebnissen konnte geschlossen werden, daß die gemessenen Werte im allg. mit denen übereinstimmten, die auf Grund einer modifizierten Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung in dem Strahl berechnet worden waren. Bei größeren Ablenkungen, d. h. für langsame Atome, wurde ein Intensitätsdefizit beobachtet, das mit größer werdender Ablenkung u. mit zunehmendem Druck in dem den Strahl erzeugenden Ofen zunahm. Dieses Defizit kann man erklären durch zusätzliche Zusammenstöße entweder mit fremden Gasmoll. im Ofenraum oder direkt am Ofenschlitz mit fremden Gasmoll., welche im Ofen entstehen. (Physic. Rev. [2] **71**. 238—49. 15/2. 1947. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol., Res. Labor. of Molecular Physics.)
Gottfried. 100

Njål Hole, *Über einige Eigenschaften der radioaktiven Isotope von Rhodium.* Vf. hat das β-Spektr. von ^{104}Rh untersucht u. Umwandlungselektronen mit 69,5 ± 1 keV sowie ein kontinuierliches Spektr. mit einer oberen Grenze von 2,60 ± 0,05 keV gefunden. — Die aus ^{103}Rh emittierte elektromagnet. Strahlung besteht zum größten Teil aus der K-Linie von Rh. Weiter werden noch Umwandlungselektronen mit 34 ± 1 keV gefunden. Die Halbwertszeit von ^{102}Rh wird zu 215 ± 10 Tage bestimmt. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. B **34**. Nr. 5. 1—8. März 1947. Stockholm, Vetetnskapsakademiens Nobel-Inst., Avd. för fysik.)
O. Eckert. 103

H. L. Bradt und **D. J. Tendam**, *Die relativen Ausbeuten von (α,n)- und (α,2n)-Reaktionen für Ag und Rh mit 15—20-MeV α-Teilchen.* Aus der stat. Theorie der Kernrkk. von Weisskopf u. Ewing folgt, daß der Reaktionsquerschnitt für die Rk. (α, 2n) ge-

geben wird durch $\sigma_{\alpha,2n} = \sigma_\alpha[1-(1+\Delta E/kT)\exp(-\Delta E/kT)]$ mit $\sigma_\alpha \approx \sigma_{\alpha,n} + \sigma_{\alpha,2n}$, ΔE der Energieüberschuß der α-Teilchen über die Schwellenenergie $T_{\alpha,2n}$ der $(\alpha,2n)$-Rk. u. T der absol. Temp. des zurückbleibenden Kernes. Diese Gleichung wird experimentell an Rh u. Ag geprüft. Die statthabenden Rkk. sind: a) $^{103}Rh(\alpha,n)^{106}Ag$, wobei ^{106}Ag entweder im Grundzustand oder seinem isomeren metastabilen Zustand ist, der unter β^+-Emission mit einer Halbwertszeit von 25 Min. oder durch K-Einfang mit einer Halbwertszeit von 8,2 Tagen zerfällt. b) $^{103}Rh(\alpha,2n)^{105}Ag$ (45 Tage), Schwellenenergie 16,2 ± 0,5 MeV; c) $^{109}Ag(\alpha,n)^{112}In$; d) $^{109}Ag(\alpha,2n)^{111}In$. Die Reaktionsquerschnitte sind in Übereinstimmung mit den theoret. Werten, wenn für die Kerntemp. der vernünftig erscheinende Wert kT = 1,8 MeV angenommen wird. (Physic. Rev. [2] **72**. 1117—18. 1/12. 1947. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) O. Eckert. 103

W. C. Peacock, *Zerfallsschema des* $^{106}_{45}Rh$. Für das 30_s-^{106}Rh wird ein komplexes β-Spektr. mit den Maximalenergien von 3,55 ± 0,10 MeV u. 2,30 ± 0,10 MeV gemessen. Dabei tritt die energieärmere Gruppe mit 18 ± 2% Häufigkeit auf u. hat 2 γ-Strahlungen von 0,51 ± 0,02 MeV u. 0,73 ± 0,02 MeV in Kaskade zur Folge. Der Gesamtenergiesprung von 1,25 ± 0,05 MeV tritt in 1—2% der beobachteten Fälle auf. (Physic. Rev. [2] 72. 1049—53. 1/12. 1947. Oake Ridge, Tenn., Monsanto Chem. Co., Clinton Labor.) Stage. 103

D. J. Tendam und **H. L. Bradt,** *Die radioaktiven Indiumisotope mit den Massenzahlen 111* und *112*. Die Bestrahlung von Ag mit 15—20-MeV-α-Teilchen erzeugt nach den Gleichungen a) $^{109}Ag(\alpha,n)^{112}In$ (23 Min.); b) $^{109}Ag(\alpha,2n)^{111}In$ (2,7 Tage), Schwellenenergie 15,5 ± 0,5 MeV, die beiden Indiumisotope ^{111}In u. ^{112}In. Das 23^m-^{112}In zerfällt unter β-Emission in ein Sn-Isotop, u. da das stabile Sn-Isotop geringster Massenzahl ^{112}Sn ist, so ist die Massenzuordnung ^{112}In zu Recht bestehend. Das $2{,}7^d$-^{111}In geht unter Elektroneneinfang in einen angeregten Zustand von ^{111}Cd über, das seinerseits durch sukzessive Emission zweier γ-Quanten in den Grundzustand fällt. (Physic. Rev. [2] **72**. 1118—19. 1/12. 1947. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) O. Eckert. 103

Martin Deutsch, *Der Zerfall von* 200^d-^{110}Ag. Das durch n-Beschuß von Silber erhaltene ^{110}Ag emittiert keine nachweisbare K-Strahlung. β- u. γ-Spektr. sind kompliziert; die 0,9 MeV-Linie ist z. B. in 2 Komponenten mit einem Abstand von 0,06 MeV aufgespalten. (Physic. Rev. [2] 72. 527. 15/9. 1947. Massachusetts Inst. of Technol.) E. Reuber. 103

D. J. Tendam und **H. L. Bradt,** *Die durch Beschuß von Silber mit 20 MeV-α-Teilchen entstandenen Indiumisotope.* Die Zuordnung der Massenzahlen 110 u. 112 zu den In-Isotopen mit den Halbwertszeiten 66^m u. 23^m ist durch ihre ident. Erregungskurve gerechtfertigt, die ihre Entstehung durch Ag (α,n)-Prozesse beweist. Das Zerfallsschema des ^{112}In wurde untersucht. Ein Isotop $(2{,}7^d)$ mit der M. 111 entsteht bei Cd (d, n)-, Cd (p, n)- u. Ag $(\alpha, 2n)$-Prozessen. Durch α-Beschuß von Ag erhielten Vff. ein In-Isotop $(6{,}5^h)$, welches hauptsächlich durch K-Einfang zerfällt. Es ist wahrscheinlich ^{109}In, entstanden bei der Rk. ^{107}Ag $(\alpha, 2n)$. Das 330^d-^{109}Cd, angeblich ein Abkömmling des ^{109}In, konnte nicht nachgewiesen werden. (Physic. Rev. [2] 72. 527. 15/9. 1947. Purdue Univ.) E. Reuber. 103

Swami Inanananda, *Die β-Strahlungen von* $^{124}Antimon$, $^{182}Tantal$, $^{185}Wolfram$ *und* $^{192}Iridium$. Mittels eines Magnetlinsenspektrometers mit dem relativen Auflösungsvermögen $R = \Delta B\varrho/B\varrho = \pm 0{,}37\%$ wurde die Verteilung der β-Strahlen in Abhängigkeit vom Moment bei verschied. radioakt. Isotopen im Bereich $B\varrho = 560$—3750 Gauß·cm untersucht. Die Beziehung zwischen Magnetisierungsstrom u. $B\varrho$ war linear. Die Versuchsanordnung wurde mittels der F-Linie von ThB ($B\varrho = 1385{,}8$ Gauß·cm) geeicht. Für jedes Isotop wurde N gegen $B\varrho$ u. N/B gegen $B\varrho$ aufgetragen. Die zwei verschied. Kurven geben die natürlichen u. die normalisierten Energiespektren wieder. Daraus erhält man die Maximalwerte von $B\varrho$ (I) u. die entsprechenden Werte in MeV (II) für die Zerfallsenergien. Zum Vgl. sind die bereits veröffentlichten Werte für die Halbwertszeiten (III) u. die Zerfallsenergien (IV) angegeben. Ergebnisse: $^{124}_{51}Sb$ I = 3494, II = 0,654, III = 60 d, IV = 0,74 u. 2,45 (vgl. Isotopic Committee, Science [New York] **103**. [1946.] 697); $^{182}_{73}Ta$ I = 2905, II = 0,499, III = 97 d, IV = 0,53 (vgl. Rall u. Wilkinson, Physic. Rev. [2] 71. [1947.] 321); $^{185}_{74}W$ I = 3572, II = 0,675, III = 77 d, IV = 0,67 (vgl. Fajans u. Sullivan, C. 1941. I. 744); $^{192}_{77}Ir$ I = 3354, II = 0,617, III = 60 d, IV = 0,67 (vgl. Levy, C. 1948. I. 1274). (Physic. Rev. [2] 72. 1124—25. 1/12. 1947. Ann Arbor, Mich., Univ., Harrison M. Randall Labor. of Phys.) Petters. 103

Werner Maurer, *Über ein neues, bei der Bestrahlung von Barium mit Deutonen entstehendes* 10^m-*Lanthan-Isotop.* $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ oder $BaCO_3$ wurden mit Deuto-

nen von maximal 5,8 MeV bestrahlt. Nach Zugabe von einigen mg inakt. Lanthans wurde La durch Fällung mit Oxalsäure oder Ammoniak chem. abgetrennt. Der Nd. wurde dann nach Zugabe von viel inakt. Ba ein- oder mehrmals mit Oxalsäure umgefällt. Wegen der unvermeidlichen Verunreinigungen im Ba-Ausgangsmaterial konnte die Oxalatfällung außer akt. La noch akt. Sc u. Y enthalten. Die Aktivität der La-Präpp. wurde mit einem 100 μ-Al-Zähler gemessen. Gefunden wurden hierbei eine sehr starke Halbwertszeit von 10 m u. schwächere von 1,4 u. 25—30 h. Durch eine Vergleichsbestrahlung von Ca ergab sich, daß die beiden Perioden von 1 u. 4 h Sc-Aktivitäten waren. Sie entstehen durch die Prozesse ^{42}Ca(d, n) ^{43}Sc u. ^{48}Ca(d, n) ^{49}Sc. Die gefundene Aktivität von 25—30 h kann nur zu einem vernachlässigbaren Anteil von dem bekannten 52 h-Sc herrühren. Es handelt sich vielleicht um eine Überlagerung zweier La-Perioden. Aus Nebelkammeraufnahmen ergab sich, daß das 10 m. La ein Positronenstrahler ist; es zerfällt also in ein Ba-Isotop. Die maximale Positronenenergie beträgt nach Al-Absorptionsmessungen 2,1 MeV. Betreffs der Massenzuordnung wird mitgeteilt, daß für das neue Isotop als wahrscheinlichste Massen 136, 137 u. 138 in Frage kommen. Eine definitive Entscheidung konnte nicht getroffen werden. (Z. Naturforsch. **2a**. 586—87. Okt. 1947.) Gottfried. 103

Bernard J. Finkle, *Weitere Untersuchungen über die Strahlungen aus ^{131}Ba und ^{131}Cs.* Mit Hilfe der Ablenkung im Magnetfeld werden die Strahlungen aus dem Zerfall des ^{131}Ba (12,0 d) u. des ^{131}Cs (10,2 d) auf Positronenemission hin untersucht u. festgestellt, daß weder ^{131}Ba noch ^{131}Cs Positronen emittieren. Für ^{131}Ba ist das Ergebnis noch nicht ganz sicher. Weiter werden noch die beim Zerfall emittierten Röntgenstrahlen, durch Absorption an Sn, Sb, Te, untersucht u. gefunden, daß ^{131}Cs durch K-Einfang die K_α-Linie von X, ^{131}Ba durch K-Einfang die K-Strahlung von Cs emittiert. (Physic. Rev. [2] **72**. 1260—61. 15/12. 1947. Chicago, Ill., Univ., Metallurg. Labor.) O. Eckert. 103

Seymour Katcoff, *Neue Barium- und Cäsiumisotope: 12,0 d- ^{131}Ba, 10,2 d- ^{131}Cs und langlebiges ^{133}Ba.* Eine neue Ba–Cs-Kette mit der wahrscheinlichen Massenzuordnung 131 wurde durch Neutronenaktivierung von Ba erhalten. Das ^{131}Ba-Isotop zerfällt vorwiegend durch Elektroneneinfang mit einer Halbwertszeit von 12,0 Tagen unter Aussendung von γ-Strahlungen von ungefähr 0,26 MeV, 0,5 MeV u. 1,2 MeV (die letztere mit geringerer Intensität). Auch Röntgenstrahlung von 31 keV u. 0,42 MeV wurde beobachtet. Das ^{131}Cs-Isotop zerfällt ausschließlich durch K-Elektroneneinfang mit einer Halbwertszeit von 10,2 Tagen. Das ^{133}Ba hat die untere Grenze seiner Halbwertszeit bei 20 Jahren. (Physic. Rev. [2] **72**. 1160—64. 15/12. 1947. Chicago, Ill., Univ., Argonne National Labor.) O. Eckert. 103

J. M. Cork, R. G. Shreffler und **C. M. Fowler,** *Innere Umwandlungsstrahlung von Europium, Hafnium und Osmium.* (Vgl. auch C. **1949**. I. 269.) Mittels eines halbkreisförmig fokussierenden magnet. Spektrometers in Verb. mit Absorptionsmethoden wurde die γ-Strahlung der radioakt. Isotopen von ^{154}Eu, ^{181}Hf, ^{193}Os ermittelt zu: ^{154}Eu: 122,4; 342,8; 407,8; 1230 keV; ^{181}Hf: 132,5; 345,5; 478,7; 600 keV (durch Absorption) u. ^{193}Os 129,1 keV. Bei ^{154}Eu u. ^{181}Hf haben die Photoelektronen u. die Umwandlungselektronen vergleichbare Intensität. Weiter wird die Möglichkeit des Nachweises von verunreinigenden Spuren gezeigt. (Physic. Rev. [2] **72**. 1209—11. 15/12. 1947. Ann Arbor, Mich., Univ., Dep. of Phys.) Steil. 103

J. A. Marinsky, L. E. Glendenin und **C. D. Coryell,** *Die chemische Identifizierung der Radioisotope von Neodym und des Elementes 61.* Es wird über die erfolgreiche chem. Trennung der Radioisotope von Nd u. des Elements 61 berichtet. Der chem. Trennungsgang wird genau beschrieben. Die eindeutige Identifizierung der 3,7 a-Aktivität als dem ^{147}61 u. der 11 d-Aktivität als dem ^{147}Nd zugehörig wurde durch Anwendung einer von Boyd u. Mitarbeitern entwickelten Ionenaustauschmeth. unter Verwendung eines synthet. organ. Kationenaustauschers (Amberlite IR 1) geleistet. Außerdem wird eine 47 h-Aktivität des ^{149}61 neu gefunden. Alle diese Aktivitäten sind das Ergebnis der Aktivierung von Nd mit langsamen Neutronen u. treten bei der Uranspaltung auf. Die physikal. Charakteristika (Zerfallsenergien, genet. Zusammenhänge u. Spaltungsausbeuten) der identifizierten Radioisotope werden bestimmt u. tabellar. angegeben. Es wird abgeschätzt, daß ein Uranpile von 1000 kW Leistung pro Tag 16 mg ^{147}Nd zu produzieren vermag u. dieses durch entsprechenden Zerfall in ^{147}61 übergeht. Es hat so große Halbwertszeit, daß es isoliert u. hinsichtlich seiner chem. Eigg. näher untersucht werden kann. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2781—85. Nov. 1947. Oak Ridge, Tenn., Clinton Labor.) O. Eckert. 103

Mark G. Inghram, J. Hayden und **David C. Hess jr.,** *Neutroneninduzierte Aktivitäten in Cassiopeium, Ytterbium und Dysprosium.* Salpetersaure Lsgg. von Cp_2O_3,

Yb_2O_3 u. Dy_2O_3 wurden in der D_2O-Pile des Argonne Labor. mit Neutronen bestrahlt. Die Zerfallskurven der bestrahlten Cp-Probe zeigten die bekannten Aktivitäten von 3,4 h. bzw. 6,6 d. Die Zerfallskurven des Yb zeigten die bereits bekannte Aktivität von 2,7 h sowie eine bisher nicht beobachtete Aktivität von 102 h. Bei Dy wurde die bereits bekannte Aktivität von 2,5 h nachgewiesen. Massezuteilung für drei dieser aktiven Isotope wurde auf folgende Art durchgeführt. Ein Teil der Probe, die die in Frage kommende Aktivität enthielt, wurde auf dem Glühdraht eines Massenspektrographen angebracht. Bei Inbetriebnahme des Spektrographen wurden die Isotope getrennt u. auf einer photograph. Platte niedergeschlagen. Die Lage des akt. Isotops auf der Platte wurde bestimmt durch Auflegen einer zweiten Platte — Emulsion auf Emulsion. Der Zerfall der akt. Isotope auf der ersten Platte erzeugte auf beiden Platten entwickelbare Bilder. Vgl. der Lage dieses akt. Nd. mit dem n. Massenspektr. auf der Originaplatte bestimmte die M. des akt. Isotops. Nach dieser Meth. ergab sich folgende Massezuteilung: ^{177}Cp für die 6,6 d-Aktivität, ^{175}Yb für die 102 h-Aktivität u. ^{165}Dy für die 2,5 h-Aktivität. (Physic. Rev. [2] **71**. 270. 15/2. 1947. Chicago, Ill., Univ., Argonne National Labor.) Gottfried. 103

M. G. Inghram und **R. J. Hayden**, *In Europium und Holmium durch Beschuß mit langsamen Neutronen erzeugte künstliche Aktivitäten.* Die experimentelle Meth. wird skizziert. Das künstlich radioakt. Isotop von Ho hat die M. 166; die Halbwertszeit, nach Seaborgs Tabelle 35 h, wird zu 27,5 h bestimmt. — Eu hat neben der 9,2 h-Aktivität (M. 152) zwei langlebige Isotope (152 u. 154). Eine magnet. Unters. zeigte keine Positronenemission. Absorptionskurven ergaben wenigstens eine γ- (1,4 MeV) u. zwei β-Strahlungen. (Physic. Rev. [2] **71**. 130. 15/1. 1947. Chicago, Ill., Argonne National Labor.) Schoeneck. 103

Leon J. Goddman und **M. L. Pool**, *Radioaktive Isotope von Rhenium, Osmium und Iridium.* Die Arbeit soll Unstimmigkeiten in den zwischen 1935 u. 46 erschienenen Angaben über die Isotope klären. *Rhenium*: Re-Metall wurde durch 10 MeV-Deutonen aktiviert, Osmium zugesetzt, in HNO_3 gelöst u. OsO_4 abdestilliert, das als Sulfat gefällt u. gemessen wird. Die Re-Fraktion wurde mit H_2SO_4 abgeraucht, als Sulfid gemessen; Spuren von W. können dabeibleiben. In Übereinstimmung mit Sinma u. Yamasaki (C. **1940**. I. 1947) u. Fajans u. Sullivan (C. **1941**. I. 744), wurde ^{188}Re (19,9 $\pm$ 0,2h) u. ^{186}Re (92,8 $\pm$ 0,2h) gefunden. Al-Adsorption ergab für ^{186}Re 0.442 g/cm^2 = 1,07 MeV u. für ^{188}Re 0,995 g/cm^2 = 2,05 MeV. γ-Strahlen wurden bei ^{186}Re nicht festgestellt, bei ^{188}Re weniger als einer für 4 β-Teilchen. Die relativen Sättigungsintensitäten waren 6800: 18000 für ^{188}Re: ^{186}Re. Die erwartete Reaktion Re (d, α), die zu ^{185}W führt, wurde nicht gefunden. Weder dieses noch ^{184}Re konnten nachgewiesen werden. — *Osmium*: 0,5 g wurden mit langsamen Neutronen aus Be + p (5 MeV) 17 Stdn. bestrahlt. Gefunden wurde ^{191}Os mit 31,9 h. Die früher beobachtete 17d-Periode wurde nicht bestätigt. Sie müßte unter 250: 1 sein. Al-Adsorption 0,44 g/cm^2 = 0,05 MeV. Bleiadsorption der γ-Strahlung gab 1,15 MeV. Schwache Aktivität mit etwa 30 h wurde beim Bombardieren von Ir mit Deutonen gefunden. Sie beruht wohl auf Ir(d, α)-Prozeß, der zu ^{191}Os führt. ^{193}Os wurde nach Deutonenbombardement von Re gefunden. Halbwertzeit 94,7 $\pm$ 2,0 d, vorwiegend γ-Strahler. — *Iridium*: ^{193}Ir (10,7 $\pm$ 0,3 d) ergab sich bei Bestrahlung mit schnellen Neutronen u. war in der chem. Ir-Fraktion nach der Os-Bombardierung mit Deutonen vorhanden. Beim ^{193}Ir-Prozeß wurden Elektronen (91 keV), γ-Strahlen (0,25 MeV) u. Röntgenstrahlung festgestellt, die auf K-Einfang deutet. Wie von Jaeckel (C. **1940**. II. 303) wurden ^{194}Ir (19,0 $\pm$ 0,2 h) u. ^{192}Ir (75 $\pm$ 3 d) gefunden. Sie senden γ-Strahlen von 1,65 u. 0,38 MeV (^{194}Ir) u. 0,52 MeV (^{192}Ir) aus. ^{194}Ir zerfällt auf zwei Wegen, erstens (zu 80%) durch einfache Emission von einem 2,07 MeV β-Teilchen, zweitens durch aufeinanderfolgende Emission von zwei γ-Strahlen u. eines weichen β-Teilchens von etwa 0,03 MeV, das bisher nicht gefunden wurde. (Physic. Rev. [2] **71**. 288—93. 1/3. 1947.) Graue. 103

H. E. Tatel und **J. M. Cork**, *Bildung von Radium E und Polonium durch Beschießen von Wismut mit Deutonen.* Die Zerfallsprodd. des Bi bei Beschießung mit Deutonen mit einer Energie von 5—9 MeV sind von verschied. Seiten untersucht u. zwei verschied. Ergebnisse gefunden worden. Da Bi mit seinem einzelnen Isotop u. seiner hohen Atomnummer eine gute Gelegenheit bietet, zwei konkurrierende Prozesse bei Deutonenbeschießung zu vergleichen — Proton- u. Neutronenemission —, wurde das Problem erneut untersucht. Die Kernrkk. können durch die drei folgenden Prozesse beschrieben werden: ^{209}Bi(d, p) ^{210}RaE (I), $^{2}_{1}$d + $^{209}_{83}$Bi $\rightarrow$ $^{211}_{84}$Po* $\rightarrow$ $^{210}_{83}$RaE + $^{1}_{1}$p (II) u. $^{2}_{1}$d + $^{209}_{83}$Bi $\rightarrow$ $^{211}_{84}$Po* $\rightarrow$ $^{210}_{84}$Po + $^{1}_{0}$n (III). Die beiden ersten Rkk. haben die gleichen Endprodd. u. können durch deren Messung allein nicht unterschieden werden (Bethe, C. **1938**. I. 3429). Formal scheint Rk. II die gleiche wie I zu sein, es wird jedoch hier ein intermediärer zusammen-

gesetzter Kern gebildet, u. die Protonemission muß mit der wahrscheinlicheren Neutronenemission wie in III konkurrieren. Wenn III wahrscheinlicher ist als II, dann werden nur I u. III auftreten, die gut unterschieden werden können. Das in I gebildete RaE zerfällt unter β-Emission mit einer Halbwertszeit von 5 Tagen in Po u. das so gebildete Po, wie auch das in III gebildete Po zerfällt mit einer Halbwertszeit von 136 Tagen durch Emission von α-Teilchen. Setzt man in der Rk. die Deutonenenergie von 8,8 auf 7,3 MeV herab, so nimmt das Erzeugungsverhältnis von RaE/Po um 25% zu; senkt man die Deutonenenergie weiter auf 5,5 MeV, so wird das Verhältnis mehr als doppelt so groß. Nimmt man an, daß die Reaktionswirkungsquerschnitte proportional zu dem Betheschen Oppenheimer-Phillips-Eindringungsfaktor u. dem Gamow-Condon-Guerney-Eindringungsfaktor sind, dann erhält man gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten unter der Annahme eines Kernradius von $2{,}0\,A^{1/2} \cdot 10^{-12}$ cm für Bi. (Physic. Rev. [2]. **71**. 159—64. 1/2. 1947. Silver Spring, Md., Johns Hopkins Univ., Applied Physics Labor., u. Ann Arbor, Mich., Univ., Dep. of Phys.) Gottfried. 103

J. M. Cork, *Die Austrittswahrscheinlichkeit von Protonen und Neutronen aus beschossenem Wismut.* Der Beschuß von Bi mit Deutonen wurde auf höhere Deutonenenergien ausgedehnt. Bei diesem Beschuß finden die Rkk. ^{209}Bi (d, n) ^{210}Po u. ^{209}Bi (d, p) ^{210}Bi statt. Die bisherigen Messungen bis zu 9 MeV Deutonenenergie zeigten, daß das Verhältnis der Prozesse (d, p): (d, n) von 10 auf 5 absank. Es wurde nun erwartet, daß bei höheren Deutonenenergien sich das Verhältnis weiter zugunsten des (d, n)-Prozesses verschiebt, doch zeigte das Experiment, daß bis zu 14,5 MeV das Verhältnis auf dem Wert 5 stehen bleibt. (Physic. Rev. [2] **71**. 144. 15/1. 1947. Univ. of Michigan.) O. Eckert. 103

Lewis D. Kaplan, *Das Absorptionsspektrum von Kohlensäure von 14 bis 16 μ.* Berechnet wurde die Absorption eines parallelen Strahls einer Strahlung von 14—16 μ durch äquivalente Dicken von 0,004, 0,05, 1,4 u. 20 cm von CO_2 auf der Grundlage von quantenmechan. Betrachtungen für stratosphär. Bedingungen. Die Intensitäten der Schwingungs-Rotations-Linien in den P- u. R-Zweigen der wichtigen Schwingungsübergänge wurden abgeschätzt; für die Korrektur der Absorptionswerte wird eine Meth. angegeben. Eine von Sutherland u. Calendar (C. **1944**. II. 924) angegebene empir. Formel gab nur eine ungenaue Darst. der Abhängigkeit der Absorption von der Weglänge für Bedingungen, die in der unteren Stratosphäre vorherrschen. (J. chem. Physics **15**. 809—15. Nov. 1947. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Meteorol.) Gottfried. 118

L. M. Biberman, *Über die Theorie der Diffusion der Resonanzstrahlung.* Es werden die qualitativen Unterschiede von Strahlungs- u. Teilchendiffusion dargelegt u. gezeigt, daß die Differentialgleichung für die Teilchendiffusion auf die hier betrachtete Erscheinung nicht anwendbar ist. Es wird dagegen eine Integralgleichung, die die Diffusion der Resonanzstrahlung durch eine absorbierende Gasschicht beschreibt, gewonnen u. näherungsweise für Doppler-Linien gelöst, sowie eine Verteilung der erregten Atome als Funktion der Lage, der opt. Dichte u. der Absorption erhalten. Die Auswertung der Verss. von Zemansky (C. **1931**. I. 1241) u. Bates (C. **1932**. II. 670) ergibt für H_2-, O_2- u. N_2-Moll. die Wirkungsquerschnitte für die Extinktion der Hg-Strahlung von 2537 Å ($\sigma^2 \cdot 10^{16}$ cm^2 für $H_2 = 8{,}0$; $O_2 = 18{,}4$; $N_2 = 0{,}248$). (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] **17**. 416—26. 1947. Moskau, Molotow-Energie-Inst.) Amberger. 122

T. Holstein, *Das Verschwinden der Resonanzstrahlung in Gasen.* Resonanzquanten werden von den n. Atomen des emittierenden Gases sehr stark absorbiert. Unter angemessenen Bedingungen der Gasdichte wird das eventuelle mehrfache Entweichen der Quanten aus der mit Gas gefüllten Umgebung nur nach wiederholten Absorptionen u. Emissionen möglich sein. Dieser Strahlungstransport der Anregung hängt von der Wahrscheinlichkeit T (ϱ), mit der das Quant eine Gasschicht ϱ ohne Absorption durchquert, ab. Die Abhängigkeit von T (ϱ) von der Frequenzverteilung der Resonanzlinie wird untersucht. Es werden explizite Ausdrücke für die Doppler- u. Dispersionsverbreiterung angegeben. Das allg. Transportproblem ist in Ausdrücken der Boltzmannschen Integro-Differentialgleichung, die T (ϱ) enthalten, formuliert. Die Theorie wird dann zur Ermittlung der Abklingungsgeschwindigkeit der Anregung angewandt u. mit Messungen verglichen. (Physic. Rev. [2] **72**. 1212—33. 15/12. 1947. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse-Electric Corp.) Steil. 122

P. P. Feofilow, *Zur Frage der Natur der Elementarstrahler und der Polarisation der Photolumineszenz.* Vf. erweitert die Polarisationsdiagramme elektr. Dipole u. Quadrupole (Wawilow, C. **1942**. I. 1102) auf folgende Systeme: m → m; m → e; e → m (m magnet., e elektr. Dipolvektor; 1. Größe Absorptionssyst., 2. Emissionssyst.). Die Anwendung auf Uranylsalze läßt die Frage, ob hier magnet. oder elektr. Elementarstrahler

vorliegen, nach wie vor ungeklärt. Bzgl. des Experimentellen s. Ssewtschenko (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 42. [1944.] 349); Deutschbein (C. 1940. I. 1315). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 407—10. 11/2. 1947. Staatl. opt. Inst., Luminescenzlabor.) Amberger. 122

W. L. Lewschin, *Herkunft und Zusammensetzung der Luminescenzarten von CaS·SrS·CeSmLa-Phosphoren.* Während der ersten 160 Sek. der Erregung (noch kein stationärer Zustand erreicht) wurden 11500 Energieeinheiten als Strahlung während der Erregung emittiert, 2600 in den (tiefen) Aufleuchtniveaus u. 50 in den (flachen) Phosphorescenzniveaus gespeichert. Vf. gibt tabellar. für verschied. Erregungsintensitäten u. Zeiten die Verhältniswerte der Lichtsummen beim Aufleuchten u. bei der Phosphorescenz. Die Auffassung von Antonow-Romanowski (ДокладыАкадемииНаук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 39. [1943.] 329), wonach der schnelle Luminescenzabfall bei Beendigung der Erregung durch Beendigung der ausleuchtenden Wrkg. des erregenden Lichtes bedingt sei, findet Vf. nicht bestätigt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 779—82. 11/11. 1947.) Amberger. 125

W. W. Antonow-Romanowski, *Besondere Eigenschaften der neuen infrarotempfindlichen Erdalkaliphosphore.* Vf. diskutiert für *CaS·SrS + Ce, Sm (Eu, Sm)-Phosphore* die 4 Möglichkeiten, die a priori den Grenzwert der Lichtsumme bedingen können: 1. Ionisation sämtlicher Leuchtzentren; 2. tilgende Wrkg. des erregenden Lichtes selbst; 3. vollständige Besetzung der lokalisierten Niveaus; 4. ausleuchtende Wrkg. des erregenden Lichtes; nach kurzer Rechnung werden die beiden ersten ausgeschlossen; für die 3. ergibt sich $n = \sqrt{E^2/4 + E} - E/2$, für die 4. dagegen $n = \sqrt{E/(1 + E)}$ (n = Konz. der ionisierten Zentren: E = Intensität des erregenden Lichtes; Dauererregung). Der Vers. von Morgenstern (s. folgendes Ref.) entscheidet eindeutig zugunsten der 4. Möglichkeit. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 771—74. 11/11. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Amberger. 125

S. L. Morgenstern, *Über die Speicherung der Lichtsumme in den infrarotempfindlichen Phosphoren.* Vf. mißt bei Vollerregung mit dem Gesamt-UV-Spektr. von Hg die Grenzwerte der therm. Lichtsumme (L. S.) in Abhängigkeit von $\sqrt{E}$, vergleicht sie mit den theoret. Kurven von Antonow-Romanowski (vgl. vorst. Ref.) u. bestimmt hierauf die durch Erregung mit den einzelnen Hg-Spektrallinien erreichbaren therm. L. S. (Maximum für 302 mμ). Wird der Phosphor zunächst mit einer u. hierauf gleichzeitig mit einer zweiten Wellenlänge erregt, so wird jeweils die geringere der beiden L.S. erhalten. Es gilt $L_R/L_T \approx 5$; $L_R/L_E \approx 1{,}5—2$ (L_R: die bei Ausleuchtung mit „rotem" Licht erhaltene L. S.; L_T die therm.; L_E die aus dem Anwachsen der Helligkeit während der Erregung bestimmbare L. S.) (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 783—86. 11/11. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Amberger. 125

S. A. Trapesnikowa, *Ein direkter Beweis der ausleuchtenden Wirkung des erregenden Lichtes bei SrS + Eu, Sm-Phosphoren.* Vf. erregt einen SrS + Eu, Sm-Phosphor sowohl mit sichtbarem als auch mit UV-Licht, wobei die Lichtsumme nach Angabe des Vf. bei Erregung mit sichtbarem Licht bedeutend größer ist als bei UV-Erregung, u. gibt u. a. den zeitlichen Verlauf der Luminescenzzunahme bei wiederholter UV-Bestrahlung nach vorheriger Phosphorescenzabklingung sowie bei UV-Bestrahlung des vorher mit sichtbarem Licht erregten Phosphors an. Diese beiden Kurven schließen eine ebenso große Fläche, die der durch UV-Licht ausgeleuchteten Lichtsumme entspricht, ein, wie diejenigen Kurven, die man für n. Ausleuchten mit infrarotem Licht nach Erregung mit sichtbarem Licht erhält. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 791—94. 11/11. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Amberger. 125

B. Ja. Sweschnikow, *Über den Einfluß der Aktivatorkonzentration auf die Phosphorescenz von Organoluminophoren.* Vf. untersucht die Konzentrationstilgung u. Depolarisation von mit Fluorescein aktivierten *Borsäurephosphoren* (I), mit Rhodulinorange aktiviertem Zucker sowie von alkohol. Bzl.-Lösungen. Die Angabe von Lewis u. a. (C. 1942. I. 2365), daß eine Verringerung der Phosphorescenzdauer bei Konzentrationssteigerung bei tiefen Tempp. nicht zu beobachten sei, bestätigt sich nicht (Verss. mit den Bzl.-Lsgg. bei —180°). Verss. bes. mit den I ergeben: Das Verhältnis der Anfangsintensität der Phosphorescenz zur Gesamtemission nimmt mit zunehmender Aktivatorkonz. ab; die Phosphorescenztilgung ist im Orange bedeutend geringer als im

Blau; die Konzentrationsdepolarisation entwickelt sich bei der Phosphorescenz schneller als bei der Fluorescenz bzw. bei der Gesamtemission. Vf. erklärt die beobachteten Effekte mit der Theorie von Jablonski (Z. Physik **94**. [1935.] 38). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **58**. 49—52. 1/10. 1947. Staatl. opt. Inst., Luminescenzlabor.) Amberger. 125

Wolfgang Pauli, Exclusion principle and quantum mechanics. Neuchatel: Editions du Griffon. 1947. (51S.)

A_2. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

J. D. Craggs, W. Hopwood und **J. M. Meek**, *Über das örtliche Nachleuchten, das bei Funkenentladungen innerhalb verschiedener Gase entsteht.* Funkenentladungen in verschied. Gasen von 1 at Druck werden gleichzeitig aus zwei zueinander senkrechten Richtungen mittels rotierender Spiegel photographiert, um festzustellen, ob das Nachleuchten durch einen Entladungsmechanismus oder nur durch geometr. Verhältnisse im gekrümmten Entladungskanal erklärt werden kann. Bei den Verss. war die Entladungsstrecke 20 cm lang, gearbeitet wurde mit 2 Millionen V, die Stromstärke betrug bis zu 2000 Amp. Der Funke konnte in Glasbehältern brennen, die mit verschied. Gasen gefüllt wurden, z. B. Luft, O_2, N_2, Ar u. CH_4. Der Gasdruck betrug stets rund 1 at. Aus den Entladungsformen in den verschied. Gasen schließen Vff., daß allg. das Nachleuchten magnet. Feldern, verursacht durch Stromdurchgänge, Rekombination von Elektron/Ion u. metastabilen Zuständen, zuzuschreiben ist u. nicht etwa geometr. Eigenheiten des Entladungskanals. Diese Ergebnisse werden durch gaskinet. Überlegungen erhärtet. (J. appl. Physics **18**. 919—28. Okt. 1947. Manchester u. Liverpool, Univ.) Roeder. 133

Gérard Vassails, *Bestimmung der Beweglichkeiten schwerer Ionen in Suspension in einem ruhenden Gas.* Nach einer früher beschriebenen Meth. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **222**. [1946.] 724) werden die absol. Beweglichkeiten von schweren, durch UV-Licht erzeugten Ionen in Luft ermittelt, indem nach Anlegung eines elektr. Feldes der der Aufladung proportionale Ausschlag eines Elektrometers in Abhängigkeit von der Zeit gemessen u. graph. aufgetragen wird. Die gefundenen Werte liegen in der Größenordnung von $10^{-3}\ \frac{cm/sec}{V/cm}$ u. verhalten sich häufig in den einzelnen Meßreihen zueinander wie einfache ganze Zahlen. Vf. führt diese Gesetzmäßigkeit auf den Unterschied in der Ladung der gebildeten Ionen zurück. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224**. 1820—22. 30/6. 1947.) Nonnenmacher. 133

E. H. Sondheimer, *Die Theorie der thermoelektrischen Kraft von Metallen.* Unter der Voraussetzung freier Elektronen in Metallen sind von Wilson (C. **1937**. II. 2960) aus der allg. Integralgleichung für die Verteilungsfunktion der Leitungselektronen nach der Meth. der successiven Approximationen Formeln für die elektr. u. therm. Leitfähigkeit eines Metalls in Abhängigkeit von der Temp. u. dem Geh. an Unreinheiten abgeleitet worden. Vf. stellt eine analoge Formel für die thermoelektr. Kraft eines Metalls auf, die bei tiefen u. bei hohen Tempp. in die entsprechenden bekannten Grenzformeln übergeht. Im mittleren Temp.-Gebiet nimmt die Neigung der Temp.-Kurve der negativen thermoelektr. Kraft von dem für tiefe Tempp. gültigen konstanten Wert stetig bis zu dem dreifachen für hohe Tempp. gültigen konstanten Wert zu. Vf. vergleicht für *Na* u. *K*, für die die Annahme freier Elektronen im Metall zutrifft, die theoret. berechneten Temp.-Kurven mit den experimentell gemessenen u. findet eine befriedigende Übereinstimmung, wobei allerdings die Theorie keine Erklärung für die Diskontinuitäten in der Neigung der experimentell gefundenen Kurven gibt. (Proc. Cambridge philos. Soc. **43**. 571—76. Okt. 1947. Cambridge, Trinity Coll.) Nonnenmacher. 135

J. P. Andrews, *Thermoelektrische Kraft des Cadmiumoxyds.* Im Bereich von -110^0 bis $+800^0$ wurde die thermoelektr. Kraft von CdO gegen metall. Pt gemessen. CdO stellt einen n. Halbleiter dar, in dem der Strom durch die Elektronen verursacht wird. Die bei Tempp. über 100^0 gefundenen Meßergebnisse ließen sich durch die Formel wiedergeben: $E = -0{,}154\,T + 34{,}3 \cdot \log T - 150$. Diese Formel hat, wie in der anschließenden Diskussion betont wurde, nur einen empir., keinen physikal. Wert, da sie die von Fowler (1933) beschriebene Inversionstemp. der thermoelektr. Kraft, (verursacht durch Änderung der Art der elektr. Leitung) nicht richtig wiedergibt. Die Zahlenwerte der Gleichung schwanken um etwa 20% je nach Zubereitung der CdO-probe. Es wurde angenommen, daß die Zahl der an der Stromleitung beteiligten Elektronen durch den Ausdruck $n = B \cdot e^{-\beta/kT}$ wiedergegeben werden kann, wo $\beta = 34{,}3 \cdot$ Elektronenladung ist u. mit 0,034 eV die Aktivierungsenergie darstellt. (Proc. physic. Soc. **59**. 990—98. Nov. 1947. London, Queen Mary Coll.) Roeder. 135

Maria Telkes, *Der Wirkungsgrad thermoelektrischer Generatoren.* I. Mitt. Die Erzeugung elektr. Energie der gasgeheizten Thermoelemente oder Thermosäulen kann nicht mehr bei Verwendung der bisher zu Meßzwecken benutzten Legierungen verbessert werden. Der Wirkungsgrad liegt um 0,5%. Vf. untersucht den Einfl. von Thermoelementenmaterial, Lötmaterial, Heiz- u. Kühltemp., den Lötstellen, Wärmeverlusten, Formfaktoren, innerem u. äußerem Widerstand, der Joule'schen Wärme, des Thomson-Effektes u. anderem. Theoret. Überlegungen ergeben, daß höhere Wirkungsgrade nur mit solchem Material erzielt werden können, auf das die Wiedemann-Franz-Lorenzsche Gleichung anwendbar ist u. dessen thermoelektr. Kraft größer als 200 μV/° Temp.-Änderung ist. Diese Bedingung erreichen einige Zn–Sb-Legierungen (mit Metallzusätzen zum Erhöhen der Leitfähigkeit), so daß ein Wirkungsgrad von 5% in Übereinstimmung mit den theoret. Überlegungen erzielt wird. Material mit größerem spezif. Widerstand als 0,001 Ω·cm bei Zimmertemp. ist unbrauchbar. PbS mit Pb im Überschuß ist zur Zeit das einzige brauchbare Material, wenn es zusammen mit einer Zn–Sb-Legierung verwandt wird. Die Ausbeute beträgt 7%. Noch höhere Wirkungsgrade können nur durch Entw. neuen Materials erzielt werden, das die theoret. geforderte hohe thermoelektr. Kraft erzeugen kann, geringe Leitfähigkeit u. geringen spezif. Widerstand besitzt. (J. appl. Physics **18**. 1116—27. Dez. 1947. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Metallurgy.) Roeder. 135

B. Borschtschewski, *Über den anomalen inneren Photoeffekt.* Die Tatsache, daß der negative Photoeffekt bei Umkehr des äußeren Feldes oder nach starker Erhitzung meistens verschwindet, läßt vermuten, daß er durch sek. Bedingungen verursacht wird. Vf. findet gute Erklärungen für alle hiermit zusammenhängenden Erscheinungen durch die Annahme, daß die Beleuchtung (bisweilen auch schon der Herstellungsprozeß) im Krystall zur Bldg. von Raumladungen führt, die unter Umständen dem äußeren Feld entgegenwirken können. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **21**. 1007—10. Sept. 1947. Moskau, Wiss. Kinophoto-Forschungsinst., Labor. für Photoprozesse.) Kirschstein. 135

Hugh Bradner, *Photoelektrische Emission aus einer rauhen Oberfläche.* Du Bridge (Physic.Rev. [2] **43**. [1933.] 727) hatte eine Theorie über die Energieverteilung von Photoelektronen von glatten Metalloberflächen entwickelt. Vf. bringt eine Modifizierung dieser Theorie für den Fall einer rauhen Oberfläche bis 0° K. (Physic. Rev. [2] **71**. 269—70. 15/2. 1947. Berkeley, Calif., Univ., Radiation Labor.) Gottfried. 135

B. T. Kolomijetz, *Ein positiver Ventilphotoeffekt bei Selen.* Als positiven Ventilphotoeffekt bezeichnet Vf. einen zuerst von ihm an Tl_2S (C. **1938**. II. 3215) beobachteten Photoeffekt, bei dem das Vorzeichen der Spannung an der beleuchteten Elektrode einem Elektronenübertritt aus dem Metall in den Halbleiter entspricht. *Se*-Photoelemente mit Tl-Geh. können beide Vorzeichen aufweisen. In der vorliegenden Arbeit werden die Kurven für die spektrale Empfindlichkeit eines Se-Photoelementes mit Tl-Geh. für den positiven Photoeffekt (1), eines für den n. negativen Photoeffekt (2), sowie für ein Photoelement aus reinem Se ohne Beimischung (3) angegeben. Die Kurven von (1) u. (2) fallen im Bereich von 400—500 mμ nahezu zusammen u. besitzen bei etwa 500 mμ ein Maximum; von dort fallen beide Kurven bis 700 mμ monoton gegen Null ab u. zwar (1) schneller als (2). Im Gegensatz zu (1) u. (2) liegt das Empfindlichkeitsmaximum von (3) bei etwa 600 mμ. Die Empfindlichkeit der Tl-haltigen Photoelemente mit positivem Photoeffekt beträgt 50 μAmp/Lumen mit einer EK. von 70 mV bei 100 Lux (vgl. auch Eckart u. Gudden, C. **1942**. I. 588; Klarmann, C. **1939**. II. 2027). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **55**. 211—12. 21/1. 1947. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Amberger. 135

L. N. Dobretzow, Ss. W. Starodubzew und **Ju. I. Timochina,** *Oberflächenionisation auf dünnen Schichten der Oxyde von Calcium und Magnesium.* Es wird die Oberflächenionisation von CaO- u. MgO-Schichten, von Ca- u. Mg-Schichten an CaO, MgO u. anderen Erdalkalioxyden, sowie von Zn, Cd, Bi, Pb an CaO u. MgO (über einem W-Faden) untersucht. Bei der ersten Versuchsgruppe ist, wie bekannt, der Ionisationsgrad bei weitem höher, als es der Beziehung von Langmuir-Saha entspricht. — Zn zeigt kein klares Resultat. Cd, Bi u. Pb zeigen bei Tempp. über 1000° K keinen merklichen Ionenstrom, auch nicht bei relativ sehr bedeutenden Dampfdrucken. Bei einer Temp.-Erniedrigung wird bei allen 3 Elementen sehr deutlich im Temp.-Bereich von 500—700° ein Ionenstrom beobachtet, der bei weiterer Temp.-Erniedrigung verschwindet. Die eigentliche Ursache dieser Erscheinung lassen Vff. offen. — Die Ionisierung von Na an einem mit einer CaO- oder MgO-Schicht bedeckten W-Draht ist fast die gleiche wie an

reinem W. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **55**. 307—10. 1/2. 1947. Leningrad, physikal.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Amberger. 135

Robert Champeix, *Die Messung des monochromatischen Emissionsvermögens bei Oxydkathoden.* Die wahre Temp. von Oxydkathoden läßt sich mit dem Pyrometer aus der Strahlungstemp. leicht bestimmen, wenn man das monochromat. Emissionsvermögen kennt. Es wird gezeigt, wie sich dies aus den bekannten Gesetzen ohne Kenntnis der Kathodenoberfläche eliminieren läßt, falls man nur dafür sorgt, daß die gesamte Heizenergie in Strahlung umgesetzt wird u. nicht durch Wärmeleitung verloren geht. — Hinweise zum Bau derartiger Kathoden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225**. 728—29. 27/10. 1947.) Pieplow. 135

Arne Eld Sandström, *Elektromotorische Kraft und innerer Widerstand von Sperrschichtphotozellen.* An Hand eines neuen Modells einer Sperrschichtphotozelle, das den inneren Widerstand der Zelle berücksichtigt, erläutert Vf. das empir. elektr. Verh. der Sperrschichtphotozelle, bes. den (nicht geradlinigen) Verlauf der Stromspannungskurven u. die Abhängigkeit des inneren Widerstandes von der Belichtungsstärke. Vf. kommt zu dem Ergebnis: Im unbelichteten Photoelement existiert nur der Potentialsprung, der durch die elektr. Doppelschicht hervorgerufen wird. Im belichteten Element kommen hierzu zwei weitere Sprünge, die durch die Ladungen in der Se- und der transparenten Elektrode aufgebaut werden, deren elektromotor. Kraft gleich der Summe der beiden Potentialsprünge ist. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. B **34**. Nr. 9. 1—7. Sept. 1947. Upsala, Univ., Physikal. Inst.) Hellmig. 135

B. Breyer und **F. Gutmann,** *Elektrodenreaktionen in Wechselfeldern.* III. Mitt. *Die dynamische Kapazität.* Der kapazitive Widerstand einer elektrolyt. Zelle wird in zwei Glieder zerlegt: Die Kapazität der Helmholtzschen Doppelschicht, die von dem die Elektrode umgebenden Elektrolyten verursacht wird, u. die dynam. Kapazität, die durch den reversiblen elektrochem. Prozeß verursacht wird. Diese Größe ist analog dem von Vff. in der I. u. II. Mitt. dieser Arbeit (Trans. Faraday Soc. **42**. [1946.] 645) definierten dynam. Widerstand. Vff. leiten eine Formel zur Berechnung der dynam. Kapazität ab. Die experimentellen Ergebnisse sind mit der Theorie in Übereinstimmung. Es zeigt sich, daß die dynam. Kapazität beim Normalpotential ihren Maximalwert hat. (Trans. Faraday Soc. **43**. 785—91. Nov./Dez. 1947. Sydney, Fac. of Agricult., Physico-Chem. Labor.) Gabriele Günther. 140

G. W. Akimow und **G. B. Clark,** *Irreversible Elektrodenpotentiale von Metallen und ihren festen Lösungen.* I. Mitt. *Irreversible Elektrodenpotentiale von Metallen.* Die Elektrodenpotentiale von Be, Mg, Al, Si, Ni, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Tl, Sn, Rb, Bi u. Sb werden in Lsgg. von 0,1 n HCl, 0,1 n HNO_3, 0,1 n NaOH u. 3%ig. NaCl gemessen, während die Elektrode gerieben wird. Die Potentiale sind stark abhängig von den Eigg. des Schutzfilms auf den Elektroden u. eventuellen Film-Poren-Mikroelementen, u. danach lassen sich die untersuchten Metalle in drei Gruppen einteilen: Die im Langperiodensyst. links stehenden Elemente (A-Gruppe) bilden eine relativ starke Schutzschicht u. zeigen eine Potentialerniedrigung von 0,3—1 V, wenn die Elektrode gerieben wird. Bei den Übergangsmetallen beträgt diese Potentialerniedrigung nur noch 200—500 mV, der Schutzfilm ist also dünner. Für einen Teil der Metalle der B-Gruppe rechts im Periodensyst. ergibt sich eine Erniedrigung von nur 100—200 mV, während bei einigen wenigen Metallen der B-Gruppe die Filmbldg. so gering ist, daß das Potential beim Abreiben der Elektrode um weniger als 100 mV sinkt. Selbstverständlich ist die e Eingruppierung auch abhängig vom jeweiligen Elektrolyten. (Trans. Faraday Soc. **43**. 679—84. Nov./Dez. 1947. Moskau, Allunions-Inst. für Luftfahrtmaterialien, Labor. für Metallphysik.) Gabriele Günther. 140

G. W. Akimow und **G. B. Clark,** *Irreversible Elektrodenpotentiale von Metallen und ihren festen Lösungen.* II. Mitt. *Elektrodenpotentiale von festen Lösungen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Elektrodenpotentiale der folgenden Systeme werden nach der im vorst. Ref. erwähnten Meth. u. mit denselben Elektrolyten gemessen: Al mit Cu, Zn, Mg, Li, Si; Sn mit Al, Cu, Ag, Au; Mg mit Al, Zn, Cd, Tl, Sn, Pb; Cu mit Al, Zn, Ni, Mn, Ag, Be, Cd, Sn. Trägt man die Potentiale der Legierungen als Funktion ihrer Zus. auf, so ergeben sich drei Kurventypen: 1. Mit Hinzufügen der kathod. Komponente steigt das Potential an; 2. das Potential ändert sich beim Hinzufügen der kathod. Komponente nur wenig; 3. das Potential sinkt mit dem Hinzufügen der kathod. Komponente ab. Die entscheidenden Faktoren für den Kurventyp, zu dem eine Legierung gehört, werden im einzelnen angegeben. — Für feste Lsgg. mit einem Überschuß der anod. Komponente tritt Typ 1 in 60% der untersuchten Fälle auf, Typ 2 in 25% u. Typ 3 in 12%. Bei Legierungen mit einem Überschuß der kathod. Komponente zeigen über

80% den Kurventyp 2 u. nur jeweils 10% die Typen 1 + 3. Die Zugehörigkeit einer Legierung zu einem bestimmten Typ wird bestimmt durch die Natur a) der Komponenten u. ihrer Bindung, b) der Lsg. u. c) des Schutzfilms. — Es bestehen keine Beziehungen zwischen dem Potential der Komponenten u. ihrer Wrkg. auf das Potential der festen Lösung. (Trans. Faraday Soc. **43**. 685—97. Nov./Dez. 1947. Moskau, Allunions-Inst. für Luftfahrtmaterialien, Labor. für Metallphysik.)

Gabriele Günther. 140

M. Haissinsky, A. Coche und **M. Cottin,** *Elektrochemische Untersuchungen über das Tantal.* Es wird eine Reihe von elektro-chem. Elementen des Ta mit anderen Metallen untersucht. Aus den Messungen der Potentiale isolierter Ta-Elektroden ergibt sich, daß Ta nur in HF-Lsgg. eine elektromotor. Wrkg. ausübt, der eine genaue thermodynam. Bedeutung zukommt. Dabei ist noch die Art der an der Rk. teilnehmenden Ionen, mit denen die Elektrode im Gleichgewicht steht, zu berücksichtigen. Ta^{6+}-Ionen können in wss. Lsg. prakt. nicht existieren; diese neigen zur Hydrolyse oder Komplexbldg.; sie erwerben in Form von F-Komplexen eine zur Ausführung von elektrochem. Messungen hinreichende Beständigkeit. Die bei den Messungen erhaltenen Werte sind in mehreren Diagrammen u. Zahlentafeln zusammengestellt. Im Hinblick auf die komplexen Ionen des Ta gehört dieses in die Reihe der n. elektrochem. Potentiale. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **44**. 234—41. 1947. Paris, Inst. du Radium.) Wesly. 140

V. Čupr, *Die Beziehung zwischen den Überführungszahlen und der elektrolytischen Überführung des Wassers.* Nach einer Begriffsbest. der Überführungszahlen werden durch ausführliche Berechnungen ermittelt: die elektrolyt. Konzentrationsveränderungen u. die Überführungszahlen, die Beziehung zwischen den wirklichen u. den Hittorfschen Überführungszahlen, die elektrolyt. Überführung des W., die Überführungszahlen u. die elektrolyt. Überführung des W., die Abhängigkeit der Überführungszahlen von der Verdünnung. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **44**. 277—83. 1947.) Wesly. 141

A_3. Thermodynamik. Thermochemie.

C. T. Lane, Henry A. Fairbank und **William M. Fairbank,** *Zweiter Schall in flüssigem Helium II.* Die Geschwindigkeit der Wärmewellen (Zweiter Schall) in fl. He II wird mit einer Resonanzmeth. als Funktion der Temp. von etwa 1,4° absol. bis zum λ-Punkt bestimmt. Die Geschwindigkeit ist am λ-Punkt Null, erreicht bei 1,7° ein Maximum von 20,46 m/sec u. nimmt dann wieder ab auf 19,80 m/sec bei 1,42°. Die Genauigkeit der Messungen beträgt mindestens $\pm 0{,}5\%$. Die Resultate sind in guter Übereinstimmung mit den theoret. Voraussagen von Tisza u. Landau, scheinen aber in dem bei tiefen Tempp. angedeuteten Verlauf mehr zugunsten von Tiszas Theorie zu sprechen. Abschließend wird die Tatsache diskutiert, daß in der Suprafl. erzeugte Wärmewellen von einer völlig in die Fl. eingetauchten Mikrophonmembran registriert werden können. (Physic. Rev. [2] **71**. 600—05. 1/5. 1947. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Physics Labor.) Schoeneck. 146

William M. Fairbank, Henry A. Fairbank und **C. T. Lane,** *Umwandlung von gewöhnlichem Schall in „zweiten" Schall (second sound).* (Vgl. vorst. Ref.) Unter „zweitem" Schall werden Temp.-Schwingungen verstanden, die sich durch Fll. als ungedämpfte Wellen mit charakterist. temperaturabhängiger Geschwindigkeit fortpflanzen. Sie können z. B. dadurch erzeugt werden, daß in der Fl. wechselstromdurchflossene Spulen aufgehängt werden. Vff. wandten ein neues Verf. an, bei dem sie an der Fl.-Oberfläche ein Mikrophon anbrachten, auf welches Schall der Frequenz 1000 Hz fiel. Als Folge traten in der Fl. Temp.-Schwankungen auf, die mit Widerstandsthermometer gemessen wurden. He wurde bei Temp. um 1,7° K untersucht. Bei Temp.-Änderungen traten in geschlossenem Gefäß bei bestimmter Temp. stehende Wellen auf, wenn die Fl.-Länge gleich einem ganzen Vielfachen der halben Wellenlänge war. Hieraus ergibt sich eine neue Meth. zur Messung der Schallgeschwindigkeiten in Flüssigkeiten. (Physic. Rev. [2] **72**. 645—46. 1/10. 1947. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Physics Labor.) Roeder. 146

John R. Pellam und **Charles F. Squire,** *Ultraschallgeschwindigkeit und Absorption in flüssigem Helium.* Gemessen wurde die Geschwindigkeit u. die Verminderung der Ultraschallenergie in fl. He bei einer Frequenz von 15 Mc/sec in dem Temp.-Bereich von 1,57° K bis 4,5° K. Die Ultraschallgeschwindigkeit bei 15 Mc/sec stimmte mit der überein, die von anderer Seite bei 1,3 Mc/sec gefunden worden war; in diesem Frequenzbereich ist also keine Dispersion vorhanden. Aus den Dämpfungsmessungen ergab sich 1. im oberen Temp.-Bereich von He I stimmen die Messungen mit der klass. Theorie sehr gut überein; 2. am λ-Punkt steigt der Dämpfungskoeff. scharf an, vermutlich bis unendlich, was auf vollständige Absorption der Ultraschallenergie schließen läßt; 3. die

Dämpfung hat dicht unterhalb des λ-Punktes (erster Schall in HeII) ein Minimum u. nimmt mit sinkender Temp. wieder zu. (Physic. Rev. [2] 72. 1245—52. 15/12. 1947. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Res. Labor. of Electronics.) Gottfried. 146

Sybren R. de Groot, *Zur Thermodynamik des Fontänenphänomens beim Helium II und des inversen Vorgangs.* Die Thermodynamik des Phänomens wird nach den Beziehungen von Onsager für irreversible Vorgänge behandelt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 173—75. 21/7. 1947.) Schütza. 146

—, *Trennung von Heliumisotopen durch Strömung im flüssigen Zustand.* Die Trennung von ^3He u. ^4He ist in einem Einstufenverf. unter Ausnutzung der Superfluidität des He unterhalb des λ-Punktes möglich. Fl. *He II* befand sich bei 1,5° K in einem Behälter u. wurde durch den Oberflächenfilm in einen zweiten transportiert. ^{3}He zeigt bei dieser Temp. keine Superfluidität. Die zurückbleibende Fl. zeigt eine Anreicherung an ^{3}He. Da im ursprünglichen Gemisch nur etwa 10^{-6} Teile ^3He vorhanden sind, soll durch Anwendung großer Mengen fl. He versucht werden, höhere Konzz. an ^3He im verbleibenden Rückstand zu erreichen. (Chem. Engng. News 25. 3289. 10/11. 1947. Ohio State Univ.) Schütza. 146

H. Bérard, *Sadi Carnot und die Thermodynamik: Das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen.* Es wird die Beziehung $\gamma = C_p/Cv = (\alpha_p + \Theta)/\Theta$ mit $\Theta = -1/v\,(\partial v/\partial t)_S$ abgeleitet, wobei S die Entropie bedeutet u. α_p den Ausdehnungskoeff. bei konstantem Druck. Als Beispiel wird Bzl. bei 20° numer. behandelt, die Übereinstimmung des berechneten u. gefundenen γ-Wertes ist sehr gut. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 225—26. März/April 1947.) Schütza. 149

Raymond Lautié, *Über isofluide Konzentrationen.* Für ideale sowie auch einige unvollkommene Mischungen gilt für die Flüchtigkeit $\sqrt[3]{\varphi} = x\sqrt[3]{\varphi_2} + (1-x)\sqrt[3]{\varphi_1}$, wobei φ_1 u. φ_2 die Flüchtigkeiten der Komponenten u. x den Molenbruch darstellen. Die Gültigkeit der Gleichung auch für stark unterschiedliches φ_1 u. φ_2 wurde an den Gemischen Äthylacetat–Anilin u. Benzylbenzoat–Bzl. erwiesen. Das Verh. isofluider Lsgg. wird näher untersucht. Meßergebnisse werden für Erdöl in n-Octan gebracht. Ferner werden die Überlegungen auf koll. Lsgg. angewendet. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 233—36. März/April 1947.) Schütza. 150

Je. N. Gapon, *Die Hydratationsentropie von Ionen.* In der empir. Gleichung $\Delta S^0 = a/r + b$ (r = Ionenradius) gelang es, die Konstanten a u. b für Halogene, Alkalimetalle u. eine Reihe 2- u. 3-wertiger Ionen zu bestimmen. Zwischen den Entropien der Ionen einer Periode gelten Beziehungen, die es ermöglichen, aus den Entropien der Halogene die aller übrigen Ionen zu berechnen. Die damit hergestellte Beziehung zwischen den Ionenradien wird von den experimentellen Daten gut bestätigt. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 1057—68. Sept. 1947. Moskau, Landw. Timirjasew-Akad.) Kirschstein. 154

Je. N. Gapon, *Die Entropie gelöster Ionen im Zusammenhang mit der Stellung der Elemente im Periodischen System von Mendelejew.* Vf. leitet u. a. die Gleichung $S_n = 61{,}2 - \left[\frac{2}{3}(68{,}9 - S_x)\right]$ n ab, nach der man die Entropie aller Kationen derselben Periode aus der des betr. Halogenions berechnen kann (S_n Entropie des gelösten Kations der Wertigkeit n; S_x Entropie des Halogenions [$F^- = -2{,}3 \pm 2$; $Cl^- = +13{,}5 \pm 0{,}1$; $Br^- = +19{,}7 \pm 0{,}2$: $J^- = 25{,}3 \pm 0{,}5$]). Die experimentellen u. berechneten Werte stimmen großenteils gut überein, zeigen jedoch bei kleinen Absolutwerten Abweichungen bis etwa 30%. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 823—26. 11/11. 1947. Moskau, Landw. Timirjasew-Akad.) Amberger. 154

A_4. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

George Halsey, *Nichtlineare viscose Elastizität und das Schermodell nach Eyring.* Bisherige Veröffentlichungen über die Beziehungen zwischen Belastung, Spannung u. Zeit, wie man sie aus Messungen an Textilfasern erhalten hat, führten nur zu einigen allg. Schlüssen. Zur Erklärung einer Reihe von experimentellen Daten ist das aus drei Elementen bestehende Modell — nämlich eine Spiralfeder, die mit einer zweiten Feder parallel u. einer Dämpfung in Serie geschaltet ist — weitgehend angemessen. Ferner scheint das viscose Element, die Dämpfung, fast immer nichtnewtonscher Art zu sein, während die Federn sich häufig nicht dem Hookeschen Gesetz entsprechend verhalten. Schließlich deuten die auffallendsten Abweichungen vom einfachen Verh. nicht auf

ein kompliziertes Modell mit zahlreichen einfachen Elementen, sondern darauf, daß die angenommenen Gesetze über das viscose oder elast. Element an sich zu sehr vereinfacht sind. Oft bringt ein komplizierteres Gesetz das dreiteilige Modell zur annähernden Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Letztlich kann jedes bisher untersuchte Syst. auf eine Anzahl oder Verteilung von Relaxationszeiten zurückgeführt werden, indem man den Vers. über eine Zeit ausdehnt oder genauer zu einem Punkt momentaner Relaxation übergeht u. das Auftreten langer Relaxationszeit abwartet; hierfür geeignete theoret. Ansätze werden beschrieben. Es wird weiterhin eine gedrängte Übersicht über den theoret. Teil einer Reihe von früheren Veröffentlichungen gegeben; dabei wurde die ursprüngliche Fassung geklärt u. dem vorliegenden Zweck besser angepaßt. Die Übersicht setzt die Diskussion der verschied. Betrachtungsweisen für das nichtlineare viscose Verh. fort, wobei behandelt werden: sechs Regeln zur Auswertung der Kurven für die Abhängigkeit der Spannung von der Belastung; das thixotrope viscose Element, hierbei sind der Einfachheit wegen komplizierte Verhältnisse, bei denen die Population der verschied. Zustände in eine mit der Zeit veränderliche Viscosität eingeht, unter der Sammelbezeichnung Thixotropie zusammengefaßt; ferner Federn für konstante Kraft, wobei ein Verh., das ganz bes. von dem Hookeschen Gesetz abweicht, beschrieben wird. (J. appl. Physics **18**. 1072—97. Dez. 1947.)
Hentschel. 172

W. E. Davis, *Der Einfluß der Molekulargewichtsverteilung auf den Koeffizienten der Viscositätskonzentrationsfunktion.* An Hand von eigenen Messungen an Cellulosenitrat u. von fremden, an Cellulosenitrat u. Polystyrol erhaltenen Ergebnissen wird gezeigt, daß die Koeff. der verschied. gebräuchlichen Viscositätskonzentrationsformeln charakterist. Konstante für das jeweilige Syst. Lösungsm.-Hochpolymeres u. nicht von der Mol.-Größenverteilung des Polymeren abhängig sind. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 1453—57. Juni 1947. Wilmington, Del., Hercules Powder Corp.) W. Broser. 172

G. E. Boyd, J. Schubert und **A. W. Adamson**, *Die Austauschadsorption von Ionen aus wässerigen Lösungen durch organische Zeolithe.* I. Mitt. *Gleichgewichte beim Ionenaustausch.* Der heterogene Ionenaustausch wird theoret. nach Art einer Adsorption mit der Adsorptionsgleichung nach Langmuir bzw. unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes behandelt; im 2. Fall ist die Best. der Aktivitätskoeffizienten in der festen Phase unsicher. Zur Prüfung der Theorie werden Austauschverss. an dem dafür bes. geeigneten Zeolith Amberlite IR 1, dessen Eigg. näher beschrieben werden, vorgenommen. Während bei der Unters. des Austausches bei sehr verd. Lsgg. radioakt. Indicatoren benutzt werden, erfolgt für höhere Konzz. die Best. der Ionen K, Na, Li, NH_4, Ba (im Amberlite nach völliger Lsg. desselben mit HNO_3 u. H_2O_2) nach üblichen gravimetr. Verfahren. Der Ionenaustausch erstreckt sich auf die Paare Na^+–H^+ (reversibler Austausch), Alkalimetallionen untereinander bei konstanter Ionenstärke ($\mu = 0{,}1$), Na^+–Ba^{++} u. Na^+–La^{+++}. Wie am Beispiel des Austausches Na^+–K^+ gezeigt wird, ist der Temp.-Koeff. im Gebiet zwischen 13,5 u. 30° nur gering. Berechnet man aus den Werten der Gleichgewichtskonstanten $K_{rel.}$ die freie Bildungsenergie ΔF_{MR} für das Zeolith-Metallsalz, so erhält man folgende Reihenfolge der Adsorptionsaktivität: $La > Y > Ba > Cs > Rb > K > Na > H > Li$. In erster Annäherung wird die Austauschadsorption der Kationen aus starken Elektrolyten durch die Größe ihrer Ladung u. den Radius der (hydratisierten) Ionen bestimmt; dabei bildet das Wasserstoffion eine Ausnahme. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2818—29. Nov. 1947. Oak Ridge, Tenn.)
Hentschel. 176

G. E. Boyd, A. W. Adamson und **L. S. Myers jr.**, *Die Austauschadsorption von Ionen aus wässerigen Lösungen durch organische Zeolithe.* II. Mitt. *Ihre Kinetik.* (I. vgl. vorst. Ref.) Unter Zugrundelegung eines Diffusionsvorganges oder nach einem bimol. chem. Reaktionsgeschwindigkeitsprozeß nach dem Massenwirkungsgesetz werden Gleichungen abgeleitet, mit denen die Geschwindigkeit der Austauschadsorption der Alkalimetallkationen an dem Kunstharzzeolith IR 1 wiedergegeben werden kann. Verss. über die Verdrängung des K durch radioakt. Isotope des Na, Rb u. Cs ergeben, daß 2 Vorgänge die Adsorptionsgeschwindigkeit bestimmen: a) in Lsgg. mit einem Gesamtelektrolytgeh. von 0,1 mol. oder höher ist die Diffusion in u. durch das Adsorbensteilchen geschwindigkeitsbestimmend u. läßt sich durch eine Gleichung $F = 1{,}08\sqrt{Bt}$ ausdrücken. Die Größe der Konstanten B wird bestimmt durch den Quotienten aus innerer Diffusionskonstanten D^i für das Teilchen u. Quadrat des Teilchenradius, b) in Lsgg. mit einer Konz. von 0,003 mol. oder niedriger wird die Austauschgeschwindigkeit durch die Diffusion durch einen das Teilchen umhüllenden Flüssigkeitsfilm bestimmt, auch hier gilt eine die einzige Konstante R enthaltende Gleichung: $\log(1 - F) = -(R/2{,}303)\,t$. Die Größe von R wird bestimmt durch den Quotienten $3\,D^i/r_0\Delta r_0{}^x$,

wobei D' die Diffusionskonstante für das adsorbierende Ion in dem gemischten Elektrolyten, Δr_0 die Flüssigkeitsfilmdicke u. $\varkappa$ den Gleichgewichtsverteilungsfaktor bedeutet, diese Konstante $\varkappa$ sowie der Teilchenradius r_0 erweisen sich als die wichtigsten Größen, die auf die Austauschgeschwindigkeit Einfl. nehmen. Werden Temp. u. Fließgeschwindigkeit konstant gehalten, so begünstigen hohe Werte von $\varkappa$ u./oder kleine Werte von r_0 die durch die Diffusion im Film bestimmte Austauschgeschwindigkeit. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2836—48. Nov. 1947. Oak Ridge, Tenn., Clinton National Labor.) Hentschel. 176

G. E. Boyd, L. S. Myers jr. und **A. W. Adamson**, *Die Austauschadsorption von Ionen aus wässerigen Lösungen durch organische Zeolithe.* III. Mitt. *Verhalten tiefer Adsorptionsschichten bei Nichtgleichgewichtsbedingungen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Der von Anzelius u. Schumann entwickelten Überführungstheorie wird eine neue Fassung gegeben, wobei sich für die Beschreibung der Adsorptionsgeschwindigkeit bei Verss. mit einmaligem Durchfluß eine Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung als anwendbar erweist. In dieser abgeänderten Theorie läßt sich die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Teilchengröße, der Strömungsgeschwindigkeit u. der Konz. der Makrokomponente explizit darstellen. Im Prinzip sollte diese Theorie die Voraussage über das Verh. langer unter Nichtgleichgewichtsbedingungen stehender Säulen aus den Geschwindigkeits- u. Gleichgewichtskonstanten des betreffenden Syst. ermöglichen. Es wird ein experimentelles Verf. zur kontinuierlichen Registrierung der „Konzentrationsgeschichte" der Durchflußlsg. (das ist die graph. Darst. der Konz. in der Ablauffl. in Abhängigkeit vom Durchlaufvol.) an einer hohen Säule beschrieben das auf der Anwendung radioakt. Indicatoren (Na, Rb, Cs) beruht. Die Anwendung dieser Meth. für die Prüfung kontinuierlicher chromatograph. Verff. in großem Maßstab dürfte sich als wertvoll erweisen. Die Diagramme der experimentell gefundenen Konzentrationsgeschichten zeigen den gleichen Kurvenverlauf wie die von der Theorie über einen weiten Konzentrationsbereich vorausgesagten Kurven. Die gefundene Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Säulenlänge war von der Theorie nicht vorausgesehen, obgleich die Änderungen mit der Strömungsgeschwindigkeit u. der Konz. an der Makrokomponente in guter Übereinstimmung stehen. Auch ergibt sich gute Übereinstimmung zwischen den Werten für die Verteilungskoeffizienten, wie sie einmal durch Anwendung der Theorie auf die Werte bei der Adsorptionssäule u. andererseits durch davon unabhängige Verss. mit Gleichgewichtseinstellung erhältlich sind. Dagegen waren die Geschwindigkeitskonstanten, wie man sie aus dem Betriebsverh. hoher Säulen abschätzt, ungefähr 5—10mal kleiner als die unter Verwendung flacher Schichten gemessenen Werte. Zum größten Teil läßt sich dieser Befund durch die großen Unterschiede in der Strömungsgeschwindigkeit bei beiden Versuchsanordnungen erklären. Eine Anwendung des Verf. der Überführungstheorie auf prakt. bestimmte Werte an den Adsorptionssäulen wird nachgewiesen, u. es wird auf die Abhängigkeit der Desorptionsgeschwindigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit u. von der Konz. der Makrokomponente hingewiesen. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2849—59. Nov. 1947. Oak Ridge, Tenn.) Hentschel. 176

B. H. Ketelle und **G. E. Boyd**, *Die Austauschadsorption von Ionen aus wässerigen Lösungen durch organische Zeolithe.* IV. Mitt. *Die Trennung der seltenen Erden der Yttriumgruppe.* (III. vgl. vorst. Ref.) Vff. geben eine kurze Übersicht der Theorie des Gleichgewichts für heterogene Adsorptionsrkk., wie sie etwa für Ce als typ. 3wertiges seltenes Erdelement bei der Elution von einem Kunstharzzeolith (R) durch Citratpufferlsg. nach dem Schema erfolgt: $Ce^{+++} + 3NH_4R \rightleftarrows CeR + 3NH_4^+$ u. $C(H_2Cit)_3 \rightleftarrows Ce^{+++} + 3H_2Cit^-$; es werden dabei der Einfl. einer Temperaturerhöhung auf die Gleichgewichtskonstante erörtert u. der Einfl. der Teilchengröße des Adsorbens auf die Zonenschärfe. Für die experimentelle Prüfung wird eine App. mit heizbarer chromatograph. Säule u. kontinuierlicher Registrierung der β-Strahlenintensität für die als Indicatoren benutzten radioakt. Isotopen beschrieben. Mit einer 97 cm hohen, 0,26 qcm Querschnitt besitzenden Säule von Dowex 50 der Siebweite zwischen 270 u. 325 lag bei 100° der optimale p_H-Wert der 4,75% ig. Citratlsg. bei 3,2 für die Trennung der Y- u. bei 3,4 für die Ce-Erden. Die Anwendung einer Temp. von 100° (nicht bei Amberlite IR 1 möglich) erlaubt die Anwendung einer Durchflußgeschwindigkeit der Elutionsfl. bis zu 2 ccm/qcm /Min. u. verkürzt die für eine Trennung erforderliche Zeitdauer erheblich. So konnten in einem typ. Vers. Sm, Yb, Tu, Er, Ho u. Y in 30 Stdn. getrennt werden. Die Fraktionierung der schweren seltenen Erden konnte so weit vervollständigt werden, daß das Verf. als aussichtsreicher Weg für die quantitative Analyse seltener Erden auf Kationenverunreinigungen dienen kann. Eine spektroskop. reine Probe von Er_2O_3 enthielt nach der Aktivierung durch Neutronen-

beschuß u. anschließender chromatograph. Trennung 0,001% Tm. Die Adsorbierbarkeit des Y wurde zwischen der für Ho u. Dy gefunden in quantitativer Übereinstimmung mit den Annahmen auf Grund der Ionenradien; für beide gilt die Reihenfolge: La > Ce > Pr > Nd > 61 > Sm > Eu > Gd > Tb > Dy > Y > Ho > Er > Tu > Yb > Cp. Die Trennung von Ho u. Dy zeigte sich als noch schwieriger durchführbar als die Trennung der schweren Erdelemente. Übereinstimmend mit dem Gang der Ionenradien ist die Adsorbierbarkeit für Yb u. Lu nahezu die gleiche wie die irgendeines anderen Paares der seltenen Erden. Ebenso deuten die Beziehungen für Ionenradien darauf hin, daß Sm, Eu u. Gd am schwierigsten unter den Ce-Erden zu trennen sind. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2800—12. Nov. 1947.) Hentschel. 176

B. W. Derjagin, W. I. Goldanski und **B. W. Karassew,** *Untersuchung der polymolekularen Adsorption und Dampfkondensation auf Glas — nach dem optischen Verfahren.* Zur Unters. der Themafrage wird das direkteste u. empfindlichste Verf. gewählt: die Messung der Änderung der Polarisation des Lichtes bei dessen Reflexion von einer Fläche, die mit einem Adsorptionsfilm bedeckt wird. Hierbei wurde die übliche Technik mit Vorteil modifiziert (Ersatz des Analysators des Polarisationsspektrometers durch ein Polarisationsmikroskop), wodurch neben der Dickenmessung der Adsorptionsschichten deren gleichmäßige Ablagerung sowie der Beginn des Auftretens von Mikrotröpfchen beobachtet werden konnte. Es folgen die Darst. der Meßtechnik u. Berechnung, sodann die Kurven der Adsorptionsisothermen für *A., Essigsäure, W., Äthylacetat.* Die therm. Einstellung ($\pm 0{,}2^0$) erfolgte fast momentan, ein Thermostat erübrigte sich. Die polymolekularen Adsorptionsschichten in der Nähe des Kondensationspunktes waren $3—5 \cdot 10^{-6}$ cm dick. Sobald die Mikrotröpfchen auftraten, wuchs die Dicke der Adsorptionsschicht nicht weiter, es erfolgte ein Zerreißen der Kontinuität, ein Sprung bei der heterogenen Kondensation, für welchen 2 Deutungen gegeben werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **57**. 697—700. 1/9. 1947. Inst. für phys. Chem. u. Inst. für chem. Phys. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. Wilpert. 176

A_5. Strukturforschung.

P. Lacombe und **L. Beaujard,** *Ein Schnellverfahren zur Herstellung metallischer Einkrystalle.* Die Grenzen der Anwendung der klass. Verff. zur Darst. von Monokrystallen durch krit. Härtung oder langsame Erstarrung werden festgestellt. Es wird ein Verf. zur Darst. von besonders reinem Al beschrieben. Es besteht darin, die Verzögerung bei der Erstarrung auszunutzen, die nur dieses reine Metall aufweist, um eine sehr große Rekrystallisationsgeschwindigkeit zu erzielen. Die erforderliche Vorr. u. die Arbeitsweise werden im einzelnen beschrieben. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **44**. 269—73. 1947. Vitry, Centre National de la Recherche Scientifique, Labor. du professeur Chaudron.) Wesly. 190

M. M. Umanski und **Ss. T. Konobejewski,** *Über die Textur kondensierter Metallschichten.* In verschieden dicken Metallschichten (im Vakuum aufgedampftes Zn) wird eine sich von Punkt zu Punkt ändernde Orientierung der Krystallite beobachtet u. die Abhängigkeit dieser Orientierung von der Richtung des Molekularstrahls näher bestimmt. Eine Hypothese des Kondensationsmechanismus wird erörtert. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] **17**. 408—15. 1947. Moskau, Lomonossow-Univ., Physikal. Inst.) Amberger. 190

J. T. McCartney und **R. B. Anderson,** *Krystalline Zusammenlagerung von Kobaltpulver. Kobaltnitrat* wurde mit wss. NH_3-Lsg. gefällt, das Kobaltoxyd mit H_2 bei 250° red. u. das entstandene Co mit CO_2 bei —195° gegen schnelle Oxydation stabilisiert. Im Elektronenmikroskop werden dünne Plättchen mit hexagonalen Umrissen beobachtet, die Röntgenunters. ergibt gleichfalls hexagonales Kobalt. Das Kobaltoxyd hat eine Oberfläche von 67qm/g, das daraus entstandene Co nur 2qm/g, d. h. es hat starke Sinterung stattgefunden. Die Primärteilchen sind in den Plättchen erkennbar, sie stellen daher keine einheitlichen Krystalle dar. Für die Bldg. der Aggregate werden ähnliche, jedoch schwächere Kräfte wie bei der n. Krystallbldg. angenommen. (J. appl. Physics **18**. 902—03. Okt. 1947. Pittsburgh, Pa.) Schütza. 190

B. Gombás, *Über die Druck-Volumen und Druck-Kompressibilitäts-Beziehungen bei Metallen.* In einer früheren Arbeit (Nature [London] **157**. [1946.] 668) zeigt Vf., daß bei Weiterentw. der statist. Theorie der Atome die Entw. einer statist. Metalltheorie möglich ist, welche uns befähigt, eine volle Erklärung der metall. Bindung der Alkali- u. Erdalkalimetalle ohne Hilfe von empir. oder halbempir. Parametern zu geben. Es werden zwei Gleichgewichte angegeben u. die Druck-Vol.- sowie die Druck-Kompressibilitäts-Beziehung bis herauf zu Drucken von $4 \cdot 10^4$ kg/qcm bei 296° K für Na, K, Rb u.

einige andere Metalle gültig gefunden. Die theoret. Ergebnisse stimmen mit den experimentellen von Bridgmann befriedigend überein. (Physic. Rev. [2] 72. 1123—24. 1/12. 1947. Budapest, Phys. Inst. for techn. and economic Sc.) Hauffe. 197

K. A. Ossipow, *Zur Frage der gegenseitigen Löslichkeit der Metalle.* Unter der Annahme, daß die Ionisationsstufe der in *Au* gelösten Metalle in fester Lsg. der Zahl ihrer Gruppe im Period. Syst. entspricht, ergibt sich, daß die maximale Löslichkeit dieser Metalle in Au in umgekehrtem Verhältnis zu ihrem Ionisationspotential steht. Den maximalen Löslichkeiten von Ag u. Cu (100%) bzw. As (0,00%) entsprechen die Ionisationspotentiale 7,58 u. 7,67 bzw. 62,60. Die Kurve der maximalen Löslichkeit für die Elemente Ag, Cu, Cd, Zn, In, Ga, Sn, Ge, Sb, As in Au als Funktion der Ionisationspotentiale entspricht prakt. den in der Literatur angegebenen Löslichkeitswerten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1055—56. 21/11. 1947.) Förster. 197

A. Komar und **N. Buinow**, *Die Abhängigkeit des Fernordnungsgrades der Atome in Legierungen des Systems Au–Cu von Temperatur und Konzentration.* Es wird eine Berechnungsmeth. für $\eta = (P_{Au\alpha}—C_{Au})/(P_{Au\alpha_{max}}—C_{Au})$ nach Bragg u. Williams auf Grund der Linienintensitäten von Debye-Diagrammen gegeben für Schmelzen, die dem stöchiometr. Verhältnis $AuCu_3$ nahekommen; u. die Resultate in Abhängigkeit von der Temp. für die Schmelze $AuCu_3$, sowie die Abhängigkeit von der Konz. für Schmelzen mit 17—37 Atom-% Au angegeben. Die Temp.-Abhängigkeit von η stimmt besser mit der Theorie von Peierls als mit der von Bragg u. Williams überein; T_c ist eine Unstetigkeitsstelle für η; η^2 ist proportional T_c; in Röntgenogrammen der Schmelze mit 37,02 Atom-% Au werden Linien des Gittertyps AuCu II beobachtet. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 555 bis 563. Juni 1947. Inst. für Metallphysik der Zweigstelle Ural der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Amberger. 197

I. W. Issaitschew, *Umwandlungen in den eutektoiden Cu–Sn-Legierungen.* VI. Mitt. *Struktur und Orientierung der β''-Phase.* (Vgl. C. 1941. I. 335.) Mittels Konstruktion der Polfiguren werden Struktur u. Orientierung der β''-(Martensit)-Phase der Cu–Sn-Legierungen untersucht, die ein rhomb. Gitter, analog der γ'-Phase der Cu–Al-Legierungen, aufweist mit den Konstanten a = 4,55 Å, b = 5,36 Å, c = 4,31 Å. Das Gitter der β''-Phase ist gegenüber dem der β-Phase so orientiert, daß die Flächen (101) u. (111) der β''-Phase parallel den Flächen (001) bzw. (110) der β-Phase sind. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 17. 829—34. Juli 1947. Kiew, Labor. für Metallphysik der Ukrain. Akad. der Wiss.) R. K. Müller. 197

Ss. L. Pupko und **A. I. Frimer**, *Anwendung des Elektronenmikroskops zur Untersuchung des Aluminiums und seiner Legierungen.* Die geätzte *Al*-Probe wurde bei 20° 25—30 Sek. lang mit borsaurem Ammonium bei maximal 30 V anod. oxydiert, der Film an mehreren Stellen eingeritzt u. nach Evans der 100—200 Å dicke Film mit gesätt. $HgCl_2$-Lsg. abgelöst, mit 10%ig. HCl gewaschen u. im 100 kV-Elektronenmikroskop bei Vergrößerung bis 40000 (Auflösung 30 Å) untersucht. Bei reinem Al (99,5%) erkennt man kontrastreiche kub. Figuren, die bei anderen Proben nicht zu sehen sind. Vff. weisen darauf hin, daß sich die amorphen Al-Oxyd-Häutchen sehr gut als Träger für andere Objekte verwenden lassen, da sie gut durchscheinend u. temperaturwiderstandsfähig sind. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 681—82. 1/9. 1947.) v. Wilpert. 197

D. A. Petrow und **T. A. Badajewa**, *Die Struktur von Al-Zn-Legierungen und Strukturanalogien anderer Systeme.* Die bisher angenommene Bldg. einer selbständigen Zwischenphase im Syst. *Al–Zn* findet nach den Unterss. der Vff. nicht statt. Die in diesem Syst. beobachteten Anomalien in Form der Wärmeeffekte bei 443° wird durch die Bldg. einer geordneten Struktur im Gebiete der festen Lsgg. von Zn in Al mit mehr als 60% Zn begründet. Dies wird bewiesen durch Messung des elektr. Widerstandes u. des Parameters bei hohen Tempp., durch den besonderen Gang der Soliduskurve u. durch die Mikrostruktur der Legierungen. Im Unterschied zu den bisher bekannten Überstrukturen erweist sich die geordnete feste Lsg. bis zum Übergang in den fl. Zustand als stabil. Ähnliche Überstrukturen wurden z. B. auch bei Fe–Si, Au–Mn, Tl–Bi gefunden. Die so gefundene Klasse metall. Phasen, in denen ein lückenloser Übergang von den ungeordneten festen Lsgg. zu geordneten Strukturen bei Änderung der Konz. stattfindet, wurde experimentell sichergestellt. Aus dem Zustandsdiagramm ist zu entnehmen, daß geordnete Systeme bis zum F. ihre Struktur bewahren. Zu Überstrukturphasen des Typs Cu_3Au, Fe_3Al, die bei hohen Tempp. unbeständig sind u. in ungeordnete feste Lsgg. übergehen, besteht somit ein Unterschied. (Журнал Физи-

ческой Химии [J. physik. Chem.] **21.** 785—97. Juli 1947. Moskau, Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Helms. 197

Je. A. Boom, *Modifizierung von Aluminium-Germanium-Verbindungen.* Geringe Na-Zusätze zu Al-Ge-Legierungen erzeugen eine Strukturverkleinerung ähnlich der, wie sie im Silumin auftritt. Der eutekt. Punkt im Al-Ge-Syst. rückt nach der Seite der Erhöhung des Ge-Geh., wobei die Krystallisationstemp. des Eutektikums um rund 8° herabgesetzt wird. Die Struktur von Al-Ge-Legierungen mit hohem Na-Geh. ist der von „übermodifizierten" Al-Si-Legierungen ähnlich. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] **1947.** 317—18. Mai/Juni. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorg. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Förster. 197

W. D. Ssadowski und **M. W. Jakutowitsch,** *Der Einfluß der Parameteränderung des Krystallgitters des unterkühlten Austenits auf die Temperatur der Martensitumwandlung in Eisen–Kohlenstoff-Legierungen.* Zwischen der Temp. des Beginnens der *Martensit*umwandlung u. dem Gitterparameter des *Austenits* besteht ein Zusammenhang, der dem der Änderung der Gittergröße bei der Lsg. von C entspricht. Die Punkte der Martensitumwandlung in Abhängigkeit vom C-Geh. liegen nach den Methoden der Thermoanalyse, der Unters. der Mikrostruktur u. der Berechnung aus der Veränderung des Parameters des Austenitgitters auf derselben Kurve (prakt. lineare Abhängigkeit). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **57.** 369—70. 1./8. 1947. Inst. für die Physik der Metalle der Zweigstelle Ural der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Helms. 197

Pierre Bortaud, *Versuch zur Ermittlung der mittleren Größe von Zementitteilchen in verschiedenen Gefügebestandteilen von Stahl.* Die charakterist. Streuung unter sehr kleinen Winkeln zur Richtung eines streng monochromat. Co-K_α-Strahls zeigt bei feinem Sorbit stärkere Intensitäten, dem also zahlreichere sehr kleine Teilchen zugeschrieben werden müssen, als bei kugeligem Perlit (Versuchsanordnung nach Guinier, C. **1941.** I. 1920). Da Ferrit ähnliche Streueffekte ergibt, mußten die Zementitteilchen erst elektrolyt. isoliert werden. Bemerkenswerterweise ergeben feinlamellarer Perlit, grober Troostit u. Sorbit ebenso starke Effekte wie feiner Sorbit, so daß anscheinend die Lamellen aus sehr feinen Fe_3C-Teilchen zusammengesetzt sind, deren Größe eine sehr breite Verteilungskurve erfüllt. Grobkrystalliner Zementit scheint demnach nur in kugeligem Perlit vorzukommen. Außerdem wurde festgestellt, daß Fe_3C oberhalb seines Curiepunktes von 350° dieselbe Struktur hat wie bei 20°. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225.** 875—76. 10/11. 1947.) C. Petersen. 197

K. W. Grigorow, *Untersuchung von Walz- und Rekrystallisationstexturen nach der Magnetometermethode.* Übersicht über die magnet. Eigg. gewalzten u. rekrystallisierten Materials u. Bericht über eigene Verss. zur Best. der Abhängigkeit der Anisotropie von der Deformation u. der Dauer des Ausglühens u. ähnliche Zusammenhänge. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] **11.** 679—86. Nov./Dez. 1947. Inst. für die Physik der Metalle der Zweigstelle Ural der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Helms. 197

B. Anorganische Chemie.

R. L. Pewsner, *Die Gewinnung von Magnesiumspinell durch Aluminothermie.* Zur Gewinnung von *Magnesiumspinell* ($MgO \cdot Al_2O_3$, Feuerfestigkeit 2135°) wird die Rk. von Goldschmid angewendet, die vom Vf. bereits zur Herst. von Thermitkorund benutzt wurde. Die Meth. gestattet die Gewinnung feuerfester Spinelle auf einem sehr einfachen technolog. Weg ohne Verschwendung von elektr. Energie. Das gewonnene Material gleicht in seinen Eigg. sehr dem mittels anderer synthet. Methoden gewonnenen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **55.** 237—39. 21/1. 1947. Inst. für Metallurg. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Amberger. 302

S. Lacroix, *Oxalatkomplexe des Aluminiums.* Zur Unters. der Komplexbldg. werden die p_H-Werte von Lsgg., die Al^{3+} u. $C_2O_4^{2-}$ in verschied. Konz. enthalten, in Abhängigkeit von hinzugefügter $n/_{10}$NaOH bestimmt, aus dem Kurvenlauf die Existenz zweier Al-Oxalat-Komplexe abgeleitet u. deren Dissoziationskonstanten berechnet. — Mit steigender $C_2O_4^{2-}$-Konz. in Al^{3+}-Lsgg. bis zu einem Verhältnis von $C_2O_4^{2-}/Al^{3+} \leq 2$ entsteht der Komplex $[Al(C_2O_4)_2]^-$ (I), darüber hinaus bis zu einem entsprechenden Verhältnis von $C_2O_4\,2^-/Al^{3+} = 4$ entsteht in gleicher Weise der Komplex $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ (II). Jenseits dieser Grenze existieren noch höhere Komplexe allerdings geringer

Stabilität. Die Dissoziationskonstanten betragen für I $K_2 = 10^{-13}$, II $K_3 = 10^{-16,3}$. Es werden den Komplexen auf Grund der Unterss. bestimmte Beständigkeitsbereiche zugeordnet u. auf die allg. Verwendbarkeit der Methoden zur Unters. von Oxalatkomplexen mit Kationen hingewiesen, deren Hydroxyde schwer lösl. sind. Die beiden in Lsg. nachgewiesenen Komplexe sind mit den in festem Zustand bekannten $K[Al(C_2O_4)_2]$ u. $K_3[Al(C_2O_4)_3]$ identisch. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 408—15. Mai/Juni 1947. École Phys. et Chim. industr., Labor. chim. anal.)
H. A. Lehmann. 302

T. A. Kaganer, W. A. Rumjanzewa und **G. W. Fedorowa**, *Herstellung von chemisch reinem Manganchlorid.* Man erhitzt Braunstein etwa 10—12 Stdn. mit konz. HCl auf 60—70°, trennt die dunkle Lsg. von $MnCl_2$ ab, erhitzt diese weiter bis zur beginnenden Ausscheidung von $MnCl_2$, gießt in kleine Porzellanschalen um u. läßt völlig eintrocknen. Dann werden diese Schälchen auf 300—350° erhitzt, bis in einer Probe die Rhodanidrk. auf $Fe^{\cdots}$ ausbleibt. Nach dem Erkalten wird mit W. aufgenommen, filtriert u. durch Umkrystallisieren gereinigt. Das Prod. soll zur Best. von O_2 in W. dienen u. wird dementsprechend vorher geprüft, ob es evtl. J aus KJ freimacht oder J verbraucht (aus J–KJ-Lsg.). (Известия Всесоюзного Теплотехнического Института Имени Феликса Дзержинского [Ber. allruss. wärmetechn. Inst. Felix Dsershinski] 16. Nr. 8. 32. Aug. 1947. Wasser-Labor.)
J. Schmidt. 342

A. K. Babko, *Die Salicylatkomplexe des Kupfers.* (Vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 15. (77). [1945.] 745; 16. (78.) [1946.] 968.) Cu bildet mit dem Salicylation $\left(C_6H_4<^{COO}_{O}\right)^{--}$ (Sal), wie sich aus der Best. der Extinktion von Lsgg. mit variabler Sal-Konz. ergibt, zwei Gruppen von Komplexen: CuSal u. $CuSal_2$. Für die Dissoziationskonstanten werden folgende Werte errechnet: $k_1 = [Cu^{++}] \cdot [Sal^{--}] : [CuSal] = 10^{-10,6}$; $k_2 = [CuSal] \cdot [Sal^{--}] : [CuSal_2^{--}] = 10^{-6,3}$. Vf. berechnet das Gleichgewichtsdiagramm für die Abhängigkeit der Komplexbldg. vom p_H der Lsg. u. dem Salicylatüberschuß. Die Zus. der Komplexgruppen wird nach der Meth. von Job (Ann. Chimie 9. [1928.] 113) bestätigt. Der Komplex $CuSal_2^{--}$ ist gegen Alkali sehr beständig, dagegen weniger stabil als der Fe–Sal-Komplex. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. (79.) 443—49. 1947. Inst. für Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
R. K. Müller. 358

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Raymond Hocart und **René Weil**, *Symmetrie und wahrscheinliche Struktur von Luzonit.* Pulveraufnahmen an einem Luzonit aus der Provinz Huaron (Peru) ergaben eine nahezu kub. Zelle (Abweichung etwa 0,5%) mit a = 5,29 Å. In dieser Zelle ist ein Mol. der Zus. $Cu_3(As, Sb)S_4$ enthalten. Die Pulverdiagramme des Luzonits sind denen der Zinkblende sehr ähnlich, so daß angenommen werden kann, daß die Struktur des Luzonits die der Zinkblende ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 194—95. 21/7. 1947.)
Gottfried. 373

G. A. Kowalew, *Röntgenographische Bestimmung eines aus der Krim stammenden Minerals der Kaolingruppe als Modifikation des Dickit.* Vf. teilt die Ergebnisse einer eingehenden röntgenograph. Unters. des bisher als *Nakrit* bezeichneten Kaolinminerals aus der Krim mit. Durch Gegenüberstellung u. Vgl. mit den entsprechenden Daten von Saglisker Kaolinit, Nakrit von Brand u. mexikan. Dickit ergibt sich, daß es sich bei dem Mineral aus der Krim um eine Abart von *Dickit* handelt. (Записки Всероссийского Минералогического Общества [Mém. Soc. russe Minéral.] [2] 76. 229—238. 1947.)
Leutwein. 373

Tom. F. W. Barth, *Über den geochemischen Cyclus des Fluors.* Die durchschnittliche Konz. von Fluor in der Erdkruste beträgt etwa 800 mg/ton. In Basalten u. Gabbros ist es im Apatit vorhanden; in Graniten, Gneisen u. metamorphen Gesteinen in Glimmer, Hornblende u. Fluorit. Viel Fluor geht in die magmat. Gasphase u. zeigt eine saure Reaktion. Daher werden große Mengen Fluor durch vulkan. Eruptionen ausgeblasen. Wenn die magmat. Gasphase Gelegenheit hat, mit dem Nebengestein zu reagieren, wird es alkal. u. Fluor wird (als Phosphat?) entzogen, bevor es die Oberfläche erreicht. Heiße, alkal. Quellen führen kein magmat. Fluor. Von dem Fluor, das durch Verwitterungsprozesse gelöst wird, findet man nur 0,2% im Meerwasser. Fluor wird aus Binnengewässern u. aus dem Meer entzogen u. bildet Lagerstätten mit einer Zus., die dem Fluorapatit ähnelt. Als Beweis für seine Ausführungen zieht Vf. Beispiele aus dem Oslodistrikt, von Island u. a. Lokalitäten heran, sowohl aus Gesteinen als auch aus

vulkan. Aschen u. Wässern. (J. Geology 55. 420—26. Sept. 1947. Chicago, Univ.) Rösing. 378

Theodore A. Dodge, *Ein Beispiel von Abschieferung durch chemische Verwitterung.* Farmin („Discussion: The disintegration and exfoliation of granite in Egypt", J. Geology 46. [1938.] 892) hat behauptet, daß der prim. Grund der natürlichen Ablätterung von Gesteinsschichten die Ausdehnung ist, die durch Nachlassen des Druckes zustande kommt. Diese Behauptung wird angezweifelt, u. es werden Beweise aus einem Stolleneingang in Sonora erbracht, die zeigen, daß einige Abschieferungen hauptsächlich von chem. Auflsgg. herrühren ohne Beihilfe von präexistierenden Oberflächenspannungen, die auf Ausdehnung zurückzuführen sind. (J. Geology 55. 38—42. Jan. 1947. Tucson, Ariz.) Rösing. 378

A. W. Ssidorenko, *Die Bildung der Witherite des westlichen Kopet-Dag.* In den westlichen Ausläufern des Kopet-Dag (Turkmenien) treten Baryt (I)- u. Baryt-*Witherit* (II)-Gänge auf. Sie erreichen eine Mächtigkeit von 2—3 m. Es werden 3 Modifikationen von II unterschieden. Die chem. Unterss. ergaben, daß II wechselnde Barytgehh. u. etwas Calcit aufweist. Für die II- u. Barytgänge am Kopet-Dag ist ferner ein *SrO*-Geh. von 1—2% charakteristisch. Sowohl im I als auch im II wurden häufig kleine Krystalle u. Trümchen von Bleiglanz u. Zinkblende angetroffen, selten Quarzkörnchen. — Zur Genese der II-Gänge wird festgestellt, daß die I-Gänge nach ihrer Bldg. von starken tekton. Störungen betroffen wurden. In die aufgerissenen Spalten drangen CO_2-reiche Thermalwässer ein, unter deren Einfl. eine partielle Verdrängung des I durch II stattfand. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 153—55. 11/1. 1947. Geol. Inst. der Turkmen. Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Pinkow. 380

M. P. Wolarowitsch und **A. A. Leontjewa,** *Über den Einfluß des Druckes auf die lineare Krystallisationsgeschwindigkeit von Eruptivgesteinsschmelzen.* Proben von Basalt u. Ägirin wurden geschmolzen u. die lineare *Krystallisationsgeschwindigkeit* (I) beim Erstarren unter Atmosphärendruck u. höherem Druck gemessen. Die Verss. ergaben, daß die lineare I unter dem Einfl. höheren Druckes abnimmt. — *Pyroxen,* der aus Basaltglas in Form von Rosetten auskrystallisiert, erreichte bei t = 1000° u. Atmosphärendruck eine I von 3,8 μ/Min. Bei höherem Druck v = 225 kg/qcm u. gleicher Temp. wurden dagegen nur 0,51 μ/Min. gemessen. — Aus Ägirinschmelze sich abscheidende Hämatitkrystalle zeigten ebenfalls eine Abnahme der linearen I unter höherem Druck. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 55. 245—46. 21/1. 1947. Geolog. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Pinkow. 385

N. Ja. Denissow, *Der Einfluß der Bindefähigkeit toniger Gesteine auf den Prozeß ihrer Verdichtung durch Gravitation.* Bei der Nachprüfung der Ergebnisse von Unterss. über den physikal. Zustand rezenter Tonablagerungen u. über deren mechan. Eigg. stellt Vf. fest, daß diese in gewissem Widerspruch zueinander stehen. Dieser Widerspruch wird durch die Annahme weitgehend aufgehoben, daß noch im Stadium der Sedimentation sich in den Tongesteinen Bindefähigkeit u. Struktur herausbilden. Diese Vorstellung entspricht den Ergebnissen von Labor.-Untersuchungen über die thixotropen Eigg. von Tonsedimenten u. über Strukturbldg. in kolloidalen Tonsedimenten. — Zur weiteren Klärung der Frage werden die Bedingungen gravitativer Verdichtung in subaquat. u. subäol. gebildeten Tonsedimenten untersucht u. die Ergebnisse graph. dargestellt. Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, für jedes Tönsediment die Grenzwerte u. die optimalen Bedingungen der Verdichtung zu bestimmen. Schließlich wird der Ablauf der gravitativen Verdichtung unter verschied. Bedingungen bei subaquat. u. subäol. gebildeten Tonsedimenten charakterisiert. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 55. 433 bis 436. 11/2. 1947. Moskau, Ingenieur-Bau-Inst.) Pinkow. 385

J. W. Kreulen, *Über einen Dopplerit. Beiträge zum Studium der Humussäuren und des Vorganges der Braunkohlenbildung.* Eine Schicht von Dopplerit (mehrere dm Mächtigkeit) aus einem niederländ. Torfmoor wird genau auf ihre Zus. u. ihre Eigg. hin untersucht. Dopplerit ist ein reines Humussäuregel, das anorgan. Salze adsorbiert hat. Die alte Auffassung, nach der Dopplerit das Calciumsalz der Humussäure sein soll, kann nicht mehr aufrecht erhalten werden. Das Doppleritgel hat einen p_H-Wert von 3,4 u. einen W.-Geh. von 90%. 2,6% des Trockenmaterials sind Aschen. Vf. hat koll. Lsgg. von Dopplerit in Pyridin, Chinolin u. o-Nitroanisol hergestellt. Die dispersen Humussäuren nahmen nicht dieselbe Zus. an wie die nicht aufgelösten. Nach der Ca-Acetatmeth. kann man 2 COOH-Gruppen in jedem Humussäuremol. im Dopplerit, im Torf u. in der Braunkohle bestimmen. Wenn man aber die Humus-

säuren mit kaust. Soda auszieht u. sie mit Säure regeneriert, dann bestimmt man in den so erhaltenen Humussäuren 4 COOH-Gruppen/Molekül. — Bei der trockenen Dest. des Dopplerits bei 550° bildet sich ein Teer von der Zus.: W. 18,0(%), verschied. Gase 23,3, Teer 12,1, Koks 46,6. Beim therm. Abbau des Dopplerits erhält man Bitumen neben humosem Material. Dieses Bitumen wurde in mehrere Fraktionen aufgeteilt (tabellar. Zusammenfassungen), deren Eigg. diskutiert werden. Das Bitumen stellt ein Syst. dar, das ident. ist mit Auszügen aus der Steinkohle. Es kommen sogar Fraktionen mit verkokenden Eigg. vor. — Bei der Umwandlung von Torf in Steinkohle bilden sich aus den Humussäuren gleichzeitig Bitumen u. humoses Material. Das Bitumen der Steinkohle hat sich also nicht, wie es bisher angenommen wurde, aus besonderen Substanzen, wie z. B. aus Wachsen u. Harzen gebildet. (Bull. Soc. chim. belges 56. 51—64. Jan./April 1947. Rotterdam, Labor. pour les recherches sur les combustibles et les huiles.) Rösing. 387

N. W. Newolin, *Geologischer Aufbau und Erdölführung der Salzkuppelstruktur des Embaerdölgebietes.* Sind in einzelnen Teilen einer Salzkuppelstruktur (I) die auf dem Salz lagernden Sedimente im stratigraph. Schnitt nicht gleich vollzählig vertreten, so deutet das auf einen differenzierten Auftrieb der Salzstruktur. Unter diesem Gesichtswinkel bespricht Vf. die Verhältnisse des Baitschunas-Vork. u. stellt fest, daß die zeitlich verschied. Bldg. der I bestimmend für die einzelnen Stellen der Erdölansammlung war. So erklärt es sich, daß unter Salzkuppeln mit produktiven Erdölvorkk. unproduktive liegen u. daß auf ein u. derselben Salzkuppe neben erdölführenden Feldern erdölfreie vorkommen bei durchweg gleichartigem litholog.-faziellen Charakter der Sedimente. Vf. bespricht den geolog. Aufbau der Flügel der I u. unterscheidet eine geschlossene, eine halbgeschlossene u. eine offene Struktur. Nur die beiden ersteren bilden Kuppeln bzw. Halbgewölbe; die dritte u. die auf dem Salz lagernden Sedimente haben gradliniges Streichen. Felduntersuchungen sowie theoret. Erwägungen führen zur Erkenntnis, daß Erdöl am ehesten an Stellen mit deutlich ausgeprägter geschlossener bzw. halbgeschlossener Struktur zu finden ist. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] 25. Nr. 4. 39—46. April 1947. Gurjew.) Leutwein. 389

W. D. Konschin, *Chemisch-stratigraphische Einordnung der Sapropele einiger Seen im mittleren Ural.* Die Sapropele der untersuchten Seen zeigten ausgeprägt schichtigen Aufbau. Es wurden Schichten mit vorherrschendem SiO_2-Geh. (I), $CaCO_3$-Geh. (II) u. Torf-Geh. (III) nachgewiesen. Die Typen I u. II treten in 2 Abarten auf. Bei I war die eine Abart olivgrün, die andere hatte kirschrote Einschlüsse. Bei II unterscheiden sich beide Abarten in ihrer chem. Zus. wesentlich voneinander. Auffällig ist das Fehlen der hellen kalkhaltigen Schicht in einigen Seen, obwohl in der Nachbarschaft Seen vorkommen, die kalkhaltige Sapropele enthalten. Offenbar wurde der Absatz von $CaCO_3$ weniger durch physikal.-chem. als vielmehr durch biol. Faktoren hervorgerufen. Dies wird bestätigt durch die Tatsache, daß kalkhaltige Sapropele vor allem in den größeren, tieferen u. daher weniger durchwärmten Seen fehlen, in denen die biol. Prozesse langsamer u. weniger intensiv ablaufen als in den schneller durchwärmten flachen Seen. Ferner dürften sich klimat. Schwankungen, in erster Linie der Wechsel der Feuchtigkeit u. die dadurch bedingten Schwankungen des Wasserspiegels, sowie die ebenfalls davon abhängige Auslaugung der Böden des Einzugsgebietes auf die Bldg. Ca-haltiger Sedimente ausgewirkt haben. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1705—07. 11/12. 1947. Forstinst. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Sapropelablagerungen.) Pinkow. 393

Gabriel Bertrand, *Über einen biologischen Nachweis des Vorkommens von Mg u. K im Regenwasser.* Mittels Quarztrichter u. Quarzkolben wird Regenwasser (I) aufgefangen. — Der frühere (C. 1947. 1650) physikal.-chem. Nachw. von Mg u. K wurde durch eine biol. Meth. mit Grünalgen in qualitativen Vorverss. in Quarzreagensgläsern bestätigt. Dann wurden 3 Ansätze von je 3 mal 275 cm^3 I, reinem W. (II) u. reinem W., dem 100 mg/l Bierhefenasche, entsprechend der Salzkonz. von I, zugesetzt war (III), beimpft; die Kulturen wurden 5 Jahre bei mäßigem Sonnenlicht bei Zimmertemp. belassen; das verdunstete W. wurde durch die Ausgangsfll. I, II u. III ca. alle 6 Monate ergänzt. — Beim Ansatz mit II fand kein, mit I u. III fast gleich starkes Wachstum statt. Das beweist, daß II keine Salze u. keine Hemmstoffe enthält u. daß das an sich schon sehr reine Pariser Regenwasser K u. Mg enthält in Mengen, die für Vegetationsvorgänge nicht unwichtig sind. (Ann. Inst. Pasteur 73. 1186—90. Dez. 1947. Paris, Inst. Pasteur.) Klingmüller. 393

Claude Francis-Boeuf, *Angaben über den Sauerstoffverbrauch, in vitro, von Schlamm aus Mündungsbecken.* Verss. mit Schlamm von Flußmündungen zeigten, daß O_2 in den ersten 24 Stdn. rasch, danach viel langsamer aufgenommen wurde. Es bestand

keine Beziehung zwischen O_2-Verbrauch u. Belichtung, u. wohl auch nicht zwischen dem Geh. an organ. Substanz u. der O_2-Aufnahme. Jedenfalls enthielten diese Schlammarten wie die Proben aus dem Meer (Anderson, J. Marine Res. **11**. [1940.] 229) organ. Stoffe, die durch Bakterien oxydiert werden können. (Vgl. C. **1947**. 1836.) (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225**. 1083—84. 1/12. 1947.) Erxleben. 395

Heinz Lettau, *Zur Theorie der partiellen Gasentmischung in der Atmosphäre.* In dieser vorliegenden I. Mitt. werden nach einer kurzen orientierenden Einleitung besonders das Problem der Gasströme in der Atmosphäre sowie die stationären Fälle für ruhenden Gasanteil u. für Gasanteil mit Grundstrom u. zwar zum größten Teil theoret. behandelt. (Meteorol. Rdsch. **1**. 5—10. Juli/Aug. 1947. Bad Kissingen.) Gottfried. 396

D. Organische Chemie.

D_1. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Hermann Hartmann, *Absolutberechnung des Hückelschen Resonanzintegrals.* Vf. weist in seiner Notiz darauf hin, daß die von ihm absol. berechnete Energie des Grundzustandes des Äthylens (C. **1943**. I. 2389) in gutem Einklang steht mit dem aus empir. Daten geschlossenen Wert des Resonanzintegrals (β) der Hückelschen Theorie der ungesätt. u. aromat. Verbindungen. (Z. Naturforsch. **2a**. 586. Okt. 1947. Frankfurt a. Main, Inst. für phys.-chem. Chem.) Theile. 400

Hans Kempter und **Reinhard Mecke**, *Spektroskopische Bestimmung von Bindungsmomenten.* Nach einem bereits früher angegebenen Verf. (vgl. Mecke, C. **1938**. I. 2832), das in der vorliegenden Arbeit nochmals zusammenfassend besprochen wird, wurden durch ultrarote Absorptionsmessungen absolute C–H-Bindungsmomente gemessen. Untersucht wurden *Benzol, Toluol, Phenol, p-Dibrombenzol, Chloroform* u. *Trichloräthylen.* Zur Auswertung gelangten 28 Absorptionsbanden der C–H-Schwingungen, u. zwar bei Bzl. u. Toluol die Banden C_{ar}–H (ar = aromat.) v (Quantenzahl) = 2 bis v = 6, bei Phenol u. p-Dibrombenzol C_{ar} — H, v = 2 bis v = 4 u. bei Chloroform, Trichloräthylen u. Toluol C_{al} – H (al = aliphat.) v = 2 bis v = 5. Aus den Benzolderivv. (Bzl., Toluol, Phenol, p-Dibrombenzol) ergab sich für das C_{ar} – H-Moment einheitlich der Wert $0{,}24 \cdot 10^{-18}$; für das C_{al} – H-Moment ergab sich für Toluol 0,68, bei Chloroform 0,52 u. bei Trichloräthylen $0{,}30 \cdot 10^{-18}$. Das Moment ist dem der C–Cl-Bindung ($1{,}33 \cdot 10^{-18}$) entgegengesetzt gerichtet. Der Verlauf des Moments als Funktion des Kernabstandes läßt sich durch eine einfache Morsesche Exponentialfunktion gut darstellen. (Z. Naturforsch. **2a**. 549—56. Okt. 1947. Freiburg i. Br., Univ., Inst. für physikal. Chem.) Gottfried. 400

M. Je. Djatkina, *Energien von Systemen mit konjugierten Doppelbindungen und Fremdatomen.* 1. Mitt. *Resonanzenergien von sechsgliedrigen Stickstoffheterocyclen.* Auf 6gliedrige N-Heterocyclen mit Imin-N können die gewöhnlichen quantenmechan. Berechnungsmethoden unter Berücksichtigung einer erhöhten Coulomb-Energie eines Elektrons am Heteroatom u. einer erhöhten Austauschenergie zwischen Hetero- u. C-Atom (gegenüber C–C) durch die Parameter δ u. γ (vgl. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, New York 1940) angewendet werden. Bei größeren Werten von γ ist die Verringerung der Resonanzenergie vernachlässigbar. — Bei einer Vergrößerung des Resonanzintegrals des Hetero- u. des C-Atoms nimmt die Resonanzenergie zu; γ liegt dabei für N zwischen $\sqrt{2}$ u. $\sqrt{3}$. — Für Heterocyclen mit mehreren N-Atomen u. mit kondensierten Benzolringen werden die Unterschiede in der Resonanzenergie in Abhängigkeit von der Stellung festgestellt. — In Vinyl-, Phenyl- u. Polypyridinen wird bei den β- u. γ-Derivv. eine additive Bindungsenergie der Ringe u. Doppelbindungen, bei den α-Derivv. eine verringerte Bindungsenergie gefunden. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **21**. 989—1006. Sept. 1947. Moskau, Phys.-chem. Karpow-Inst.) Amberger. 400

Lawrence J. Andrews und **Richard E. Kepner**, *Die cis-trans-Isomeren des 1.3-Dichlorpropens.* (Vgl. Hatch u. Moore, J. Amer. chem. Soc. **66**. [1944.] 285; u. Hatch u. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **68**. [1946.] 1196.) Das 1.3-Dichlorpropen kommt in einer niedrig u. einer hoch sd. Form vor, die als α- bzw. β-Isomeres bezeichnet werden. Bis jetzt wurde auf Grund von Analogieschlüssen der α-Form trans-, der β-Form cis-Konfiguration zugesprochen. Da es aber auch Rkk. gibt, die mit dieser Auffassung in Widerspruch stehen, wird man vor einer endgültigen Entscheidung weitere experimentelle Ergebnisse abwarten müssen. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2230—31. Sept. 1947. Davis, Calif., Univ. of California, Coll. of Agric., Div. of Chem.) Zopff. 400

T. Ss. Passchina und **W. N. Ufimzew**, *Über die bimolekulare Assoziation bei-β-Naphthylamin.* Das Mol.-Gew. von *β-Naphthylamin* wird bei der kryoskop. Best. nach Beck-

MANN in Bzl. vollkommen n. gefunden, während in Naphthalin doppelt so große Werte erhalten werden. Die Erhöhung der Konz. erhöht das Mol.-Gew. in beiden Fällen nur unbedeutend. In p-Dichlorbenzol werden nahezu n. Werte erhalten, was den Erwartungen, die man auf Grund der Arbeiten von AUWERS u. Mitarbeitern (Z. physik. Chem. 30, [1899.] 300) haben mußte, widerspricht. Es werden außerdem N-Methyl-β-naphthylamin, N.N-Dimethyl-β-naphthylamin, 1-Brom-2-naphthylamin u. α-Naphthylamin in Naphthalin untersucht; diese verhalten sich indessen normal. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55, 427—28. 11/2. 1947. Akad. der med. Wiss. der UdSSR.) R. KNOBLOCH. 400

L. S. Mason, *Die Löslichkeiten von 4 Aminobuttersäuren und die Dichten der wäßrigen Lösungen der Säuren bei 25°.* Vf. bestimmte die Löslichkeit in W. u. die DD. der wss. Lsgg. verschied. Konz. bei 25° von *α-Amino-n-buttersäure* (I), *α-Aminoisobuttersäure* (II), *β-Amino-n-buttersäure* (III) u. *γ-Aminobuttersäure* (IV). Kriterium für die Reinheit der angewandten Säuren war eine konstante Löslichkeit bei der Bldg. gesätt. Lsgg. vom Rückstand der vorangehenden Lösungen. III u. IV sind sehr leicht löslich, die erhaltenen Werte daher ungenauer als bei I u. II. Die DD. sind bei allen 4 Säuren proportional zur Konz. der Lösung. (J. Amer. chem. Soc. 69, 3000—02. Dez. 1947. Pittsburgh, Pa., Univ.) KRESSE. 400

Frederick R. Duke, *Theorie und Kinetik spezifischer Oxydationen.* 1. Mitt. *Die Reaktion zwischen dreiwertigem Mangan und Oxalat.* (Vgl. auch TAUBE, C. 1949. I. 970.) Es werden kinet. Gleichungen für die spezif. Oxydation von Glykolen u. ähnlichen Verbb. abgeleitet unter der Annahme, daß die langsame Rk. in der Disproportionierung eines oder mehrerer intermediärer Koordinationskomplexe besteht. Die Theorie wird geprüft durch Messung der Geschwindigkeit der Oxydation von Oxalationen durch $Mn^{\cdots}$ in saurer wss. Lösung. Bei Oxalsäureüberschuß (Oxalsäurekonzz. 0,08—0,6 Mol/l) ist die Geschwindigkeit des $Mn^{\cdots}$-Verbrauchs, die durch colorimetr. Messung des gelbgefärbten Citratkomplexes verfolgt wird, zeitlich prakt. konstant; die Pseudokonstanten nehmen mit steigender Oxalatkonz. ab u. steigen mit zunehmender H^+-Ionenkonzentration. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ u. $[Mn(C_2O_4)(H_2O)_4]^+$ die beiden disproportionierenden Komplexe darstellen, über die die Rk. verlaufen kann. Aus Messungen bei 15 u. 20° ergibt sich eine Aktivierungsenergie von etwa 25 kcal gegenüber einer Bindungsfestigkeit der C–C-Bindung in der Oxalsäure von 50—70 kcal. Die Herabsetzung dieses Energiebetrages auf 25 kcal ist der Komplexbldg. zuzuschreiben u. macht die spezif. katalyt. Wrkg. des Mn verständlich. (J. Amer. chem. Soc. 69, 2885—88. Nov. 1947. East Lansing, Mich., Michigan State Coll., Kedzie Chem. Labor.) REITZ. 400

Frederick R. Duke, *Theorie und Kinetik spezifischer Oxydationen.* II. Mitt. *Perjodat-Glykol-Reaktion.* (1. vgl. vorst. Ref.). Die Oxydation des Glykols durch Perjodat verläuft über eine intermediäre Koordinationsverb. entsprechend der Gleichung:

$$H_4JO_6^- + \begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2OH\end{matrix} \rightleftarrows \left[\begin{matrix}JO_4\cdot & CH_2OH\\ & |\\ & CH_2OH\end{matrix}\right]^- + 2\,H_2O\cdot$$

Die Bildung dieser Zwischenverb. ist die Ursache einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie für die Spaltung der C–C-Bindung des Glykols um 30—40 kcal. (J. Amer. chem. Soc. 69, 3054—55. Dez. 1947. Michigan State Coll., Kedzie Chem. Labor.) GABRIELE GÜNTHER. 400

Sidney D. Ross und **C. Gardner Swain**, *Anwendung des Prinzips der Konzentrationskette auf kinetische Untersuchungen.* 2. Mitt. *Die Oxydation von Oxalsäure durch Cerisulfat.* (1. vgl. SWAIN u. ROSS, J. Amer. chem. Soc. 68, [1946.] 658.) Benutzt werden blanke Pt-Elektroden, die in die beiden mit gleichen Mengen H_2SO_4, W., NH_4HSO_4 u. $Ce(SO_4)_2$ beschickten Halbelemente tauchen. Zur Zeit Null werden dann Oxalsäure bzw. W. in die Halbelemente getan, durch Zufügung abgemessener Mengen $FeSO_4$-Lsg. zum oxalatfreien Halbelement u. Beobachtung der EK. Null kann die $Ce^{\cdots}/Ce^{\cdots\cdot}$-Konz. in Abhängigkeit von der Zeit in der Oxalsäure enthaltenden Zelle festgestellt werden. Bei Komplexbildung zwischen Oxalat-Ion u. $Ce^{\cdots\cdot}$ können die Messungen nicht quantitativ ausgewertet werden; dies tritt aber nur in gewissen Konzentrationsbereichen auf. Wenn keine Komplexe gebildet werden, ist die Oxydation von Oxalsäure durch $Ce(SO_4)_2$ bimolekular. (J. Amer. chem. Soc. 69, 1325—26. Juni 1947. North Adams, Mass., Univ.) SCHÜTZA. 400

André Chevallier, **Simone Manuel** und **Constant Burg**, *Über die Oxydation von Triolein.* Anknüpfend an frühere Unterss. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224, [1947.] 1560) wird der Verlauf der Sauerstoffaufnahme eines durch Dest. gereinigten Tri-

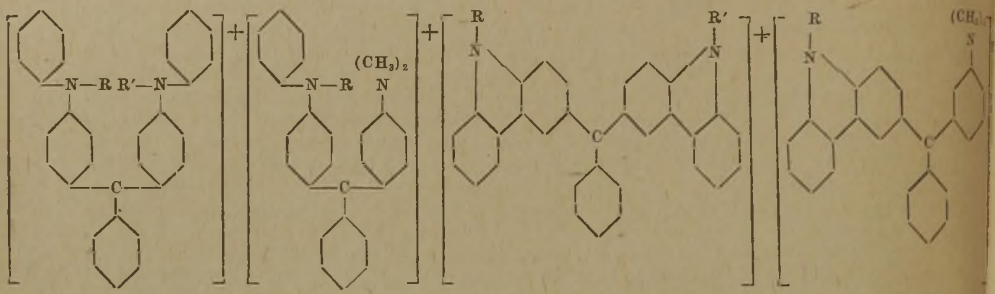
oleins unter Ausschluß von Licht sowie im kurzen Ultraviolett (2400 Å) an der Luft u. in luftbeschränkter Atmosphäre messend verfolgt. Aus den Ergebnissen schließen Vff., daß prim. ein labiler Körper A gebildet wird, der im UV O_2 stark absorbiert; er geht sek. in einen weniger absorbierenden Körper B über; das Gleichgewicht zwischen A u. B ist charakterist. für das geprüfte Glycerid. Die Oxydation wird auf das Glycerid durch einen Zwischenstoff übertragen, der flüchtig ist; das Licht katalysiert die Oxydation. Diese Reaktionsfolge vollzieht sich nur am Glycerid, nicht am Glycerin u. an der konstituierenden Fettsäure; das Unverseifbare ist unbeteiligt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225**. 1077—78. 1/12. 1947.) Täufel. 400

B. I. Stepanow, *Näherungsmethoden zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen komplizierter Moleküle.* Die von Jeljaschewitsch (Dissertation 1943, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **15**. [1941.] 847) u. dem Vf. (l. c. 865) ausgearbeitete Meth. der Frequenzberechnung, bei welcher die Gesamtgleichung durch eine Multiplikation zweier Matrizen erhalten wird (kinet. Koeff. mal Konstanten der potentiellen Energie), ist einfach u. sehr genau, aber langwierig, so daß ein Mol. mit 50 Freiheitsgraden 250000 Rechenoperationen erfordert. Man kann diese Operationen vereinfachen. Der Totalkoeff. der gegenseitigen Einw. $d_{q\beta}$ beträgt $0{,}306 \cdot 10^6$ cm^{-2} in den Gruppen C–CH_2, $(C)_2$=CH_2 u. $(C)_3$≡CH u. wird bei Ersatz durch die Gruppen C–H, C–C, C–N, C–O, O–H, N–H, C–S, S–H um nicht mehr als 0,01 bis $0{,}02 \cdot 10^6$ cm^{-2} verändert. Der ganze Rechenprozeß läßt sich dann wie folgt vereinfachen: 1. es ist die Strukturformel des Mol. aufzuzeichnen u. die natürlichen Koordinaten sind zu bezeichnen; 2. die Koordinaten der Näherungssymmetrie sind durch natürliche Koordinaten zu bezeichnen; 3. es ist die Matrix der Determinante aufzuzeichnen, die Zeilen- u. Spaltenzahl ist der Koordinatenzahl gleich; 4. die Matrizenfelder sind auszufüllen mit den Zahlen der Elemente der Submatrizen. Bei einiger Übung dauert die Aufzeichnung für ein kompliziertes Mol. mit 50—60 Freiheitsgraden nur 1—2 Stdn., die Berechnungen werden um 60—99% abgekürzt. Eine Tabelle der Totalkoeff. für die Paraffin-KW-stoffe wird gegeben. — Am Beispiel *Isobutan* wird dann gezeigt, welche symmetr. u. ausgesprochenen Frequenzen im Bereich 700—1400 cm^{-1} berechnet wurden u. vorkommen, u. wie dann beim Übergang zum *Isopentan* alle symmetr. Frequenzen (die die Verzweigung kennzeichnen) ihre Lage ändern, alle entarteten u. antisymmetr. ihre Lage behalten u. als charakterist. auftreten, als stabilste die Frequenz 1168 cm^{-1}. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] **11**. 357—62. Juli/Aug. 1947. Staatl. Opt. Inst.) v. Wilpert. 400

Hermann Schüler, *Zur Frage des innermolekularen Energietransportes.* Beim Studium der Emissionsspektren organ. Substanzen in der Glimmentladung zeigten Mono-, Di- u. Triderivv. des Bzl., daß im Gegensatz zur Absorption beim Vorhandensein bestimmter Substituenten die der Ringanregung entsprechende Emission fehlt. Von den untersuchten Monoderivv. zeigen Ringanregung die folgenden Substituenten: $-CH_3$, C_2H_5, $-C_3H_7$ (n- u. iso-Form), $-OH$, $-OCH_3$, $-NH_2$, $-CN$, $-F$, $-CH_2 \cdot CH_2Cl$, $-CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ u. keine Ringanregung $-SH$, $-Cl$, $-CH_2Cl$, $-NO_2$, $-N{:}N-$, $-C\langle_{O}^{H}$, $-C\langle_{O}^{CH_3}$ u. $-C\langle_{O}^{OH}$. Bei den Diderivv. zeigten Ringanregung die Substituentenpaare $-CH_3$ u. $-CH_3$, $-CH_3$ u. $-NH_2$, $-OCH_3$ u. $-OH$, $-NH_2$ u. $-NH_2$; keine Ringanregung die Paare $-CHO$ u. $-CH_3$, $-CHO$ u. $-OH$, $-COOH$ u. $-OH$, $-COOH$ u. $-NH_2$. Bei den drei untersuchten Triderivv. zeigten Ringanregung 1.3.5-Trimethylbenzol (Substituenten $-CH_3$) u. 2.5-Dimethylphenol (Substituenten $-CH_3$ u. $-OH$); keine Ringanregung zeigte 4-Oxy-5-methoxybenzaldehyd (Substituenten –CHO, –OH u. $-OCH_3$). Da, wie gezeigt wurde, naheliegende physikal. u. chem. Erscheinungen für eine Deutung des Effektes nicht in Frage kamen, wurde versucht, durch Einführung des Begriffes „Massenreihe" eine Erklärung zu finden. Danach werden für die „Blockierung" der Ringanregung bestimmte Atome bzw. Atomgruppen im Substituenten verantwortlich gemacht, wobei diejenigen Atome, die durch starke Bindungen zusammengehalten sind, bzgl. ihrer Massen zu einer einheitlichen Gruppe zusammengefaßt werden. Wenn nun im Substituenten Massen vorhanden sind, die größer sind als die in diesem Sinne definierten Atomgruppen innerhalb des Benzolrings, dann bleibt die Anregung des Benzolrings in der Emission aus. Liegt dagegen die größere M. im Benzolring selbst, so wird die der Absorption entsprechende Emission beobachtet. Es wird weiter gezeigt, daß das Verh. dieser Substanzen bei Fluorescenz ebenfalls durch diese Betrachtungsweise verständlich gemacht werden kann. Es handelt sich um eine Wanderung der Elektronenenergie innerhalb eines Mol. nach der Stelle hin, wo sich die relativ größte M. u. damit auch die relativ kleinste Schwingungsfrequenz befindet. Dieser

Prozeß setzt eine bestimmte Wechselwrkg. der Substituenten mit dem Benzolring voraus, wie Beobachtungen über die Reichweite ergeben. (Z. Naturforsch. **2a**. 556—62. Okt. 1947. Hechingen, KWI für Physik, Max-Planck-Inst.) Gottfried. 400

Estella R. Katzenellenbogen und **Gerald E. K. Branch**, *Die Absorptionsspektren einiger N-Acetylderivate von p.p'-Diaminotriphenylmethanfarbstoffen.* Ausgehend von den Überlegungen über die Änderungen des bathochromen Effektes bei N-Substitution im 3.3'-Dicarbazylmethyl-Ion u. N-Dimethyl-p-diamino-3-carbazylphenyl-Ion von Branch, Tolbert u. Lowe (J. Amer. chem. Soc. **67**. [1945.] 1693) wurden die Spektren folgender Farbstoffe gemessen, in denen die Basizität der Aminogruppen durch Arylierung bzw. Acetylierung herabgesetzt wurde: *N.N'-Diacetyl-N.N'-diphenyl-p.p'-diaminotriphenylmethyl-Ion* (I), *N-Dimethyl-N'-acetyl-N'-phenyl-p.p'-diaminotriphenylmethyl-Ion* (II). Versucht wurde ebenfalls, die Spektren von *N-Acetyl-N.N'-diphenyl-p.p'-diaminotriphenylmethyl-Ion* (III) u. der Carbazolanalogen (IV, V, VI) zu erhalten. Bei IV gelang es nicht, die doppelte Acetylierung war unvollständig, das Reaktionsprod. wandelte sich leicht in VI um. Als Lösungsm. wurde für alle Verbb. Eisessig verwandt,



I R=R'=$COCH_3$ II R=$COCH_3$ IV R=R'=$COCH_3$ V R=$COCH_3$
III R=$COCH_3$; R'=H VIII R=H VI R=$COCH_3$; R'=H X R=H
VII R=R'=H IX R=R'=H

zum Teil auch Chlf., Methanol, Wasser. In Eisessig wurde mit H_2SO_4 acidifiziert, sonst mit HCl-Gas. Vff. haben vor allem die x- u. y-Banden untersucht. Alle acetylierten Farbstoffe zeigten bei $\lambda > 350$ mμ die x-Bande. Außer der Farbbase VI wurde bei allen eine starke Absorption bei $\lambda = 360$ mμ, als a-Bande bezeichnet, gefunden. Die y-Banden wurden zwischen den x- u. a-Banden gefunden, zum Teil als definierte Banden (II in Chlf.) oder als Überlagerung der x- bzw. a-Banden. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Triphenylmethanfarbstoffen zeigten die substituierten Farbstoffe im UV bei $\lambda = 240$—260 mμ Banden gleicher Intensität wie die der x- u. y-Banden. Die Spektren werden hinsichtlich der hypsochromen Effekte diskutiert, die sich aus der verringerten effektiven Basenstärke der acetylierten Aminogruppen ergeben.

Versuche: I aus VII durch Erhitzen mit Acetanhydrid im Überschuß, bis die Purpurfärbung von III verschwunden war. Analog ließ sich I aus III darstellen, die Carbinolbase fiel bei W.-Zugabe aus. — II aus VIII analog I aus VII bei Ggw. von $ZnCl_2$, das Carbinol fiel analog aus. — III aus VII analog I aus VII, bis die grüne Farbe in Purpur übergegangen war, das Carbinol fiel analog aus. Es wurde ebenfalls erhalten aus I durch Erwärmen in $CH_3OH + H_2O$ u. HCl; bei Neutralisation u. Verdünnen mit W. fiel das Carbinol aus. Der acetylierte Farbstoff wurde von VII auf Grund der verschied. Basizität getrennt. — Die Acetylderivv. V u. VI wurden analog II aus VIII dargestellt. — Die acetylierten Farbstoffe wurden durch Hydrolyse mit HCl in A. zu den Muttersubstanzen identifiziert, diese wurden durch ihre Spektren kontrolliert. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 1978—85. Aug. 1947. Berkeley, Calif.) Kleeberg. 400

W. H. Avery und **J. R. Morrison**, *Ultrarotspektren von Kohlenwasserstoffen.* II. Mitt. *Analyse von Octanmischungen durch Benutzung von Ultrarotspektren bei tiefen Temperaturen.* (1. vgl. C. **1946**. I. 890.) Es werden die Ultrarotspektren der 4 Tetramethylpentane bei 0° u. bei —195° gemessen u. auch einige Einzelheiten der Meßtechnik bei der tiefen Temp. mitgeteilt. Die durchschnittliche Bandenbreite ist bei —195° nur noch halb so groß wie bei 0°, wodurch die Überlappung der einzelnen Banden sich stark verringert u. bei Stoffgemischen die Wahrscheinlichkeit größer wird, für jeden Mischungspartner wenigstens eine charakterist., überlappungsfreie Bande zu finden, die sich zur Analyse eignet. Vff. leiten für diese Wahrscheinlichkeit theoret. allg. Formeln ab u. errechnen für das Beispiel einer Mischung aller 18 Octane bei 0° die Wahrscheinlichkeit 0,003,

bei —195° dagegen 0,999, also prakt. Gewißheit. Die Voraussetzungen zu dieser Berechnung sind allerdings in dem Beispiel nicht alle gegeben. (J. appl. Physics **18**. 960—67. Nov. 1947. Silver Spring, Md., Johns Hopkins Univ., Applied Phys. Labor.) A. Reuter. 400

A. M. Thorndike, A. J. Wells und **E. Bright Wilson jr.**, *Die experimentelle Bestimmung der Intensität von ultraroten Absorptionsbanden.* 2. Mitt. *Messungen an Äthylen und Distickstoffmonoxyd.* (1. vgl. Wilson u. Wells, C. **1946**. I. 12.) Die absoluten Intensitäten der 3 ultraroten Hauptabsorptionsbanden von C_2H_4 u. N_2O werden gemessen. Um die Integralabsorption besser bestimmen zu können, werden nichtabsorbierende Fremdgase zugesetzt, die durch Druckverbreiterung die Feinstrukturlinien teilweise verschwinden lassen. Messungen bei verschied. Drucken werden auf Druck Null extrapoliert. Weitere Einzelheiten der Messung siehe 1. Mitt. (vgl. l. c.). Aus den Intensitäten wird nach folgenden Überlegungen das Dipolmoment der Bindung berechnet: Vf. nimmt für die Potentiale Funktionen an, die in den inneren Koordinaten quadrat. sind, d. h., die Schwingungen sollen sämtlich harmon. sein. Die Dipolmomente seien in erster Näherung von den Normalkoordinaten linear abhängig. Aus einer linearen Abhängigkeit der Normal- von den inneren Koordinaten u. einem bei kannten Zusammenhang zwischen Integralabsorption einer Bande u. dem zugehörigen Quadrat des wellenmechan. Übergangsmomentes errechnet Vf. die Bindungsmomente u. die mitschwingenden Ladungen. Eine Unsicherheit liegt in der Unbestimmtheit von Wurzelvorzeichen. Die Rechnung zeigt, daß alle beobachteten Bindungen Momente von etwa 0,5 D u. mitschwingende Ladungen von etwa 1 Elementarquantum haben. Bei Kernschwingungen aus der Molekülebene heraus erhält Vf. Momente, deren Wert doppelt so groß ist wie bei Schwingungen in der Ebene. (J. chem. Physics **15**. 157—65. April 1947. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.) A. Reuter. 400

A. M. Thorndike, *Die experimentelle Bestimmung der Intensität von ultraroten Absorptionsbanden.* 3. Mitt. *Kohlendioxyd, Methan und Äthan.* (2. vgl. vorst. Ref.) Vf. mißt die absol. Intensitäten der ultraroten Valenz- u. Deformationsschwingungen von CO_2, CH_4 u. C_2H_6. Nach dem in der 1. u. 2. Mitt. (vgl. l. c.) angegebenen Verf. ermittelt er daraus die Bindungsmomente μ u. die mitschwingenden Ladungen $\partial\mu/\partial r$ der CO- u. CH-Bindungen. Er findet für $\mu_{CH} = 0{,}4$ D, $\partial\mu/\partial r = 0{,}6 \cdot 10^{-10}$ e. s. E. u. für $\mu_{CO} = 1{,}17$ D, $\partial\mu/\partial r = 6{,}0 \cdot 10^{-10}$ e. s. E. Diese Ergebnissen stehen in hinreichender Übereinstimmung mit den Daten, die man aus ultraroten Dispersionsmessungen an CO_2 erhielt. Für die Atompolarisation (sogenanntes „Ultrarotglied") von CO_2 berechnet Vf. 0,68, von CH_4 0,091 u. von C_2H_6 0,14 cm³. (J. chem. Physics **15**. 868—74. Dez. 1947. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.) A. Reuter. 400

B. Ss. Neporent, *Die Tilgung der Fluorescenz von β-Naphthylamindämpfen durch beigemengte Gase.* Das Absorptionsspektr. von β-Naphthylamin (I)-Dämpfen ist im wesentlichen mit den Angaben von Laszlo (C. **1926**. II. 536) in Übereinstimmung, das Fluorescenzspektr. mit den Angaben von Marsh u. a. (C. **1924**. I. 616; **1925**. I. 198). Es wird eine Anti-Stokessche Fluorescenz, die bei hohen Tempp. durch $\lambda = 4047$ Å erregt wird, sowie eine Fluorescenz, die durch das außerhalb des Hauptabsorptionsspektr. gelegene Gebiet von 3660 Å erregt wird, beobachtet u. eine exponentielle Abhängigkeit der letzterwähnten Luminescenz von der Temp. festgestellt, die es gestattet, die Abstände zwischen den Elektronenniveaus im Mol. des I abzuschätzen. Die von der Fluorescenzausbeute abhängige Lebensdauer der erregten Zustände beträgt maximal $\tau = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$ Sekunden. Sauerstoff tilgt die Fluorescenz des I-Dampfes, wie bereits bei Anilin vom Vf. festgestellt (C. **1941**. I. 2372); Beimengungen der übrigen Gase verursachen eine Erhöhung der Fluorescenzausbeute u. beeinflussen auch bei geringen Drucken des zugefügten Gases den Absorptionskoeffizienten. Unterss. über Abweichungen vom Beerschen Gesetz sind im Gange. Die Fluorescenztilgung durch Sauerstoff ist unabhängig von der Dampfspannung der I-Dämpfe. Die Wärmekapazität der I-Dämpfe läßt sich aus der Messung der Tilgung zu 67 cal/Mol ° berechnen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **21**. 1111—24. Okt. 1947. Leningrad, Staatl. opt. Inst.) Amberger. 400

L. F. Wereschtschagin und **N. Ss. Dugina**, *Die Messung der Dielektrizitätskonstante von Äthylen unter Drucken bis 2149 at.* Vff. geben mit einer skizzierten Versuchsanordnung graph. u. tabellar. die DE. von CO_2 bei 32° bis 1132 at u. von *Äthylen* bis 2149 at bei 34° u. 75° (bei 34°; p = 0,2 ε = 1,000; p = 542, ε = 1,617; p = 2149, ε = 1,822), sowie für Äthylen die Abhängigkeit von $[(\varepsilon-1)/(\varepsilon+2)] \cdot M/d$ von p (annähernd linearer Anstieg bis etwa 250 at; darüber wird rasch der konstante Wert

≈ 13 erreicht). Mol.-Deformationen dürften bis zu den angewendeten Drucken noch nicht eingetreten sein. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 41—44. 1/10. 1947. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Höchstdrucke.) Amberger. 400

Pauline Maladière und **Michel Magat**, *Beitrag zur elektrostatischen Theorie der Wasserstoffbindung.* Vff. untersuchten die Änderung der Polarisation alkoh. Lsgg. in nicht polaren Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Konz. des Alkohols. Bei schwachen Konzz. ist die beobachtete Polarisation niedriger als die Summe der Komponenten; bei hohen Konzz. dagegen ist sie stark erhöht. Dies kommt daher, daß bei den schwachen Konzz. die Moll. sich zu je zweien assoziieren, wobei die OH-Gruppen antiparallel liegen, während bei höheren Konzz. die Moll. sich unter Bldg. einer unendlichen Kette assoziieren. Berechnungen unter verschied. Voraussetzungen ergaben, daß die antiparallele Stellung der Dipole dem Minimum an potentieller Energie entspricht. Treten drei oder vier Moll. zusammen, was bei höheren Konzz. häufiger vorkommt, dann ist die Anordnung in Kettenform die stabilste Anordnung. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 676—78. 20/10. 1947.) Gottfried. 400

N. A. Isgaryschew und **I. I. Arjamowa**, *Untersuchung des kathodischen Prozesses bei der Elektroreduktion der Oxalsäure.* Die Elektrored. der Oxalsäure (2,5%ig. wss. Lsg.) wurde in üblicher Weise durchgeführt: Anolyt 11%ig. H_2SO_4 (500 ccm), Katholyt anfänglich 3,9%ig. H_2SO_4 (200 ccm). Es wurde der Einfl. des Kathodenmaterials, der Temp. (10, 20, 40°), der Konz. der $H_2C_2O_4$ u. H_2SO_4 untersucht. Die Polarisationskurven wurden mit Pb- u. amalgamierter Pb-Kathode aufgenommen. Kathoden aus Pt, Cu, Ni, nichtrostendem Stahl ergaben nur gewöhnliche von der Art der Potential-Bestimmungskurven (für H_2 u. andere Gase in Abwesenheit von Depolarisation u. sek. chem. Prozessen). Die Kurven für Pb-Kathode (0—12—20Amp/qdm . . . 0 bis —0,9 V) zeigten bei E = 0,3 V einen Stromdichtesprung aufwärts, bes. ausgeprägt bei 40°, bei welcher Temp. mit steigender Spannung die Stromdichte wieder abfiel, was auch bei 10° bei geringerer H_2SO_4- u. $H_2C_2O_4$-Konz. zu beobachten war (unstabile Zone). Der Rückweg (bei fallender Spannung) zeigte eine stark verwischte Kurve. Glyoxylsäure konnte mit Indol schon gleich zu Beginn (1 Min.) der Elektrolyse nachgewiesen werden, Glykolsäure jedoch nicht einmal bei 40 u. 90° (mit $FeCl_3$). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 45—48. 1/7. 1947.) v. Wilpert. 400

I. Godnew und **W. Morosow**, *Die thermodynamischen Funktionen des Divinyls und die Gleichgewichtskonstanten der Divinylbildung aus Alkohol.* Vff. geben Formeln für die Berechnung der thermodynam. Funktionswerte des Gemisches der beiden *Divinyl*-isomeren an. In Abhängigkeit von der Temp. (300—1500° K) werden unter anderen die Werte für S, Cp u. des mol. Anteils eines Isomeren berechnet. Dabei ist vorausgesetzt, daß die cis- beständiger ist als die trans-Konfiguration. Weiterhin wurden die Gleichgewichtskonstante u. die im Gleichgewicht auftretenden Partialdrucke der Prodd. der Zersetzungsreaktion: $2\,C_2H_5OH \rightleftarrows H_2 + 2\,H_2O + C_4H_6$ berechnet. Es zeigt sich, daß bei Abwesenheit anderer Rkk. schon bei 400° K ein Gleichgewicht mit 20 Vol.-% Divinyl erhalten wird. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 799—809. Juli 1947. Moskau, Physikal.-Chem. Karpow-Inst.; Iwanowo, Chem.-technolog. Inst.) Helms. 400

Jean Brodin, *Tonometrie dichter Dämpfe.* An Hand von Literaturdaten über die Gleichgewichte Fl.—Dampf im Syst. CH_4–C_2H_6 berechnet Vf. die Fugazitäten. Die Werte stimmen mit denen überein, die man aus den Kompressibilitäten der Gase erhält. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224. 638—40. 3/3. 1947.) Gottfried. 400

Verner Schomaker und **P. A. Shaffer jr.**, *Eine Neuuntersuchung von Hexamethylentetramin mittels Elektronenstreuung.* Es werden Photogramme von der Elektronenstreuung an verdampftem, krystallinem *Hexamethylentetramin* beschrieben. Die Messungen stimmen sehr gut mit der theoret. Kurve überein, bei einer mittleren Abweichung von nur 0,8% mit Ausnahme des ersten Minimums. Die Größenbestimmung bestätigt exakt die Unters. von Hampson u. Stosick (C. 1938. II. 3210). (J. Amer. chem. Soc. 69. 1555—57. Juli 1947. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol.) A. Kunze. 400

Jerry Donohue, **George Humphrey** und **Verner Schomaker**, *Untersuchung der Elektronenstreuung von Isomeren des Lewisit.* Die beiden Isomeren des *β-Chlorvinyldichlorarsins* (*Lewisit*), deren Dipolmomente sehr geringe Wertunterschiede haben, wurden untersucht, um die Erscheinungen zu klären, die sich aus der gleichzeitigen Anwesenheit von zwei polaren Gruppen ergeben, die durch eine einzige Bindung mit mehr oder weniger voraussehbarer Freiheit der inneren Rotation in der Nachbarschaft einer unbekannten Vorzugsrichtung verbunden sind. Die Auswertung der Photogramme

ergab, daß das höher sd. Isomer die Trans-Struktur u. Isomer II die Cis-Struktur hat. Es ist durch die Unters. nicht ausgeschlossen, daß Isomer II ein α-Chlorvinyldichlorarsin ist. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 1713—16. Juli 1947. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol.) A. Kunze. 400

Verner Schomaker und **John Michael O'Gorman**, *Eine Elektronenbeugungsuntersuchung der monomeren Ameisensäure.* Vff. führten mit Hilfe einer verbesserten App. Elektronenbeugungsverss. ($\lambda = 0{,}0609$ Å) an Ameisensäure durch, da theoret. Überlegungen nicht mit den Ergebnissen von Karle u. Brockway (vgl. C. **1945**. II. 1311) übereinstimmten. Die Verss. wurden bei einer Rohrtemp. von 240—250° u. einer Temp. der Probe von 45—50° ausgeführt. Sie lieferten folgende eingehend begründeten Ergebnisse: *Atomabstände* C=O 1,213 ± 0,026 Å; C–O 1,368 ± 0,034 Å; O---O 2,275 ± 0,025 Å; Bindungswinkel O–C=O 123,5 ± 3°; Verhältnis der Atomabstände C–O/C=O 1,127 ± 0,018. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2638—44. Nov. 1947. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) Petters. 400

L. A. Bljumenfeld, *Die Elektronenniveaus des Naphthalinmoleküls und die Absorptionsspektren des Naphthalins und seiner Derivate.* (Vgl. C. **1948**. II. 286.) Förster hatte 1939 nur 3 Naphthalinstrukturen vom Kekulé-Typus in Betracht gezogen u. die übrigen 39 (von 42 kanon.) mit ausgezogenen Bindungen außer Acht gelassen, seine Näherung u. die (angegebene) Niveauflächenfolge treffen nicht zu. Vf. benutzt Sklars (1937) Größe $\alpha = 1{,}92\ \nu_1$, die gute Rechenergebnisse für Bzl. u. Polyene ergibt, jedoch als Austauschintegral, als Parameter benutzt, die Fehler der Näherungsrechnung automat. mit einschließt. German (1943) hatte gefunden, daß die Übergänge $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_6$ u. $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_8$ erlaubt, $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ u. $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$ verboten sind. Bei Monoderivv. wird $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ ein erlaubter Übergang, für Diderivv. ist $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ auch erlaubt, ausgenommen für 1.5- u. 2.6-Diderivv., bei denen $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ verboten bleibt. Für 1.5-Disulfochlornaphthalin wird $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ ein erlaubter Übergang. Vf. rechnet nach dem Verf. der lokalisierten Paare. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] **11**. 409—12. Juli/Aug. 1947. Physikochem. Karpow-Inst.) v. Wilpert. 400

N. I. Gorbunow, *Die röntgenographische und elektronographische Untersuchung von Huminsäure, Humusstoffen und Humaten. Huminsäuren* (I) aus Torf zeigen im Röntgenbild keine Krystallstruktur. Debye-Ringe werden nur bei über 2% Mineralkoll. u. Salzen beobachtet. Sie rühren nicht von der Krystallstruktur der Huminsäuren, sondern von der der Beimengungen her. Das aus der Literatur bekannte Elektronogramm von I gehört tatsächlich dem Paraffin an. Frisch hergestellte Na- u. Ca-Humate zeigen im Röntgenogramm keine Krystallstruktur. Die mitunter auftretenden Diffusionsringe rühren von der innermoll. Beugung her. (Почвоведение [Pedology] **1947**. 240—48.) Lebtag. 400

A. I. Kitaigorodski, *Über eine Regel der organischen Krystallchemie.* Vf. gibt eine seine frühere Arbeit (C. **1946**. I. 24) ergänzende Tabelle der wahrscheinlichen u. möglichen Fälle einer Krystallisation organ. Moll. u. formuliert die Regel der organ. Krystallchemie jetzt folgendermaßen; „Krystalle organ. Verbb. können als Syst. von Schichten der dichtest möglichen Packung betrachtet werden; die Moll. einer Schicht haben die Koordinationszahl 6 u. sind so angeordnet, daß keine Polarität senkrecht zur Schicht vorhanden ist." (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **58**. 81—82. 1/10. 1947. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Amberger. 400

A. D. Booth und **F. J. Llewellyn**, *Die Krystallstruktur von Pentaerythrittetranitrat.* Gut ausgebildete Kristalle mit den Formen {110} u. {101} werden durch Krystallisation aus Aceton erhalten. Aus Drehkrystallaufnahmen ergaben sich die Dimensionen der tetragonalen Zelle zu a = 9,38 Å, c = 6,70 Å; in dieser Zelle sind zwei Moll. enthalten. Raumgruppe ist $D^4_{2d} - P\bar{4}2_1c$. Die Struktur wurde mittels Harker-Patterson- u. Fourier-Analyse aufgeklärt. In dem Gitter liegen 2 C-Atome in 000; ½½½, die restlichen 8 C_1-Atome in der allgemeinsten Lage xyz; $\bar{y}\bar{x}z$, $y\bar{x}\bar{z}$, $\bar{x}\bar{y}z$, ½ – x, ½ + y, ½ – z, ½ – y, ½ – x, ½ – z, ½ + x, ½ – y, ½ – z, ½ + y, ½ + x, ½ + z. Die acht N-Atome u. je 8 O-Atome (O_1, O_2, O_3) liegen in derselben allgemeinsten Lage. Die folgenden Parameter wurden bestimmt. C_1 (x =) 0,119, (y =) 0,059, (z =) 0,124, O_1 0,162, — 0,044, 0,256, N 0,284, — 0,015, 0,359, O_2 0,318, — 0,104, 0,494, O_3 0,356, 0,099, 0,325. Die Atome der Seitenketten liegen im Gitter angenähert in einer Ebene, die 47½° gegen (001) geneigt ist, die vier Atome der Nitratgruppe sind genau koplanar, während das Atom C, wenig über dieser Ebene liegt. Die beiden O-Atome O_2 u. O_3 haben den gleichen Abstand von dem N-Atom, nämlich 1,275 Å. Das dritte O-Atom

(O_1) ist von dem N-Atom 1,36 Å entfernt, hat demnach den normalen Einzelvalenzabstand. Der Abstand $CH_2 - O$ mit 1,37 Å ist wesentlich kürzer als der n. Einzelvalenzabstand. Dieser kurze Abstand ist kennzeichnend u. wird wahrscheinlich bedingt durch die Entwicklung negativer Ladungen an den Enden der Seitenketten des Moleküls. Eine exakte Erklärung für diesen kurzen C—O-Abstand kann noch nicht gegeben werden. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 837—46. Juni. Birmingham, Univ.)
Gottfried. 400

Karl Plieth, *Röntgenographische Bestimmung des Valenzwinkels des p.p'-Dijoddiphenylmethans.* Der Valenzwinkel wird röntgenograph. bestimmt. Von aus Aceton umkryst. Einkrystall werden Dreh- u. Weissenberg-Goniometeraufnahmen angefertigt. Elementarzelle: a = 10,76 Å, b = 13,79 Å, c = 8,77 Å. 4 Moll. pro Elementarzelle. ($D.^{15} = 2{,}120$.) Wahrscheinlichste Raumgruppe C_{2v} (5c). Aus den Intensitäten ergeben sich für die J-Atome folgende Parameter: $x_1 = 0{,}298$; $y_1 = 0$; $z_1 = 0$; $x_2 = 0{,}370$, $y_2 = 0{,}77$, $z_2 = 0{,}22$. Jodabstand 10,83 Å. Abstand C_{alk}–J = 6,50 Å. Daraus wird der Valenzwinkel am C-Atom der Methylengruppe zu 112,8 ± 1° errechnet. (Naturwiss. **34**. 24. 1947. ausg. Nov. Berlin-Dahlem, KWI für physikal. u. Elektrochemie.)
H. A. Lehmann. 400

L. P. G. Koning, *Krystallbeschreibung von Benzotribromid, $C_6H_5CBr_3$. Benzotribromid* oder *Toluoltribromid* bildet farblose, nach der c-Achse gestreckte Krystalle. Die goniometr. Vermessung ergab rhomb.-bipyramidale Symmetrie mit a: b: c = 0,7879: 1: 1,7206. Die Krystalle sind opt. zweiachsig positiv mit großem 2 V u. n_α wenig größer als 1,74; Doppelbrechung u. Dispersion sind sehr stark. Die opt. Orientierung ist $n_\alpha = c$, $n_\beta = b$, $n_\gamma = a$. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. **50**. 973—75. 1947. Amsterdam, Univ., Geological Inst.)
Gottfried. 400

L. P. G. Koning, *Krystallbeschreibung von 1-Methylamino-2.4-dinitronaphthalin, $C_{10}H_5(NO_2)_2NH \cdot CH_3$.* Goniometr. wurden die orangefarbenen Krystalle von *1-Methylamino-2.4-dinitronaphthalin* untersucht. Die nach der c-Achse prismat. Krystalle erwiesen sich als triklin-pinakoidal mit dem Achsenverhältnis a: b: c = 1,130: 1: 0,6206, $\alpha = 100°11'$, $\beta = 136°26'$, $\gamma = 105°37'$. Die Krystalle sind opt. zweiachsig positiv, mit großem 2 V u. sehr hoher Doppelbrechung u. starker Dispersion $v > r$. Die opt. Achsenebene liegt angenähert parallel (100). Der Pleochroismus ist stark mit n_α = bräunlich gelb u. $n_\beta = n_\gamma$ = grünlich gelb. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. **50**. 967—68. 1947. Amsterdam, Univ., Geological Inst.)
Gottfried. 400

L. P. G. Koning, *Krystallbeschreibung von 1-n-Propylamino-2.4-dinitronaphthalin, $C_{10}H_5(NO_2)_2NH \cdot C_3H_7$.* Goniometr. Vermessung der orangefarbenen Krystalle von *1-n-Propylamino-2.4-dinitronaphthalin* ergab triklin-pinakoidale Symmetrie mit a: b: c = 1,9354: 1: 0,9103, $\alpha = 83°14'$, $\beta = 103°56'$, $\gamma = 100°32'$. Die Krystalle sind opt. zweiachsig positiv, mit mäßigem 2 V, sehr starker Doppelbrechung u. starker Dispersion $v > r$. Die opt. Achsenebene ist nahezu senkrecht (100), $n_\beta \wedge c = 7°$. Die Krystalle besitzen starken Pleochroismus mit $n_\alpha = n_\beta$ = bräunlich gelb u. n_γ = grünlich gelb. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. **50**. 969—70. 1947. Amsterdam, Univ., Geological Inst.)
Gottfried. 400

L. P. G. Koning, *Krystallbeschreibung von 1-n-Butylamino-2.4-dinitronaphthalin, $C_{10}H_5(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_4H_9$. 1-n-Butylamino-2.4-dinitronaphthalin* bildet orangefarbene Krystalle, die prismat. parallel der c-Achse u. abgeplattet parallel (010) sind. Die goniometr. Vermessung ergab monoklin-prismat. Symmetrie mit dem Achsenverhältnis a: b: c = 0,3019: 1: 0,2384, $\beta = 102°02'$. Die Krystalle sind opt. zweiachsig negativ mit großem Achsenwinkel 2 V, sehr starker Doppelbrechung u. sehr starker Dispersion $r > v$. Die opt. Achsenebene ist nahezu senkrecht zu (010), mit der Auslöschungsschiefe n_β: c = $22^1/_2°$. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. **50**. 970—72. 1947. Amsterdam, Univ., Geological Univ.)
Gottfried. 400

L. P. G. Koning, *Krystallbeschreibung von 1-n-Heptylamino-2.4.5-trinitronaphthalin, $C_{10}H_4(NO_2)_3NH \cdot C_7H_{15}$. 1-n-Heptylamino-2. 4.5-trinitronaphthalin* bildet gelbbraune, nach der a-Achse gestreckte Krystalle; vollkommene Spaltbarkeit nach (001). Die goniometr. Vermessung ergab rhomb.-bipyramidale Symmetrie mit a: b: c = 0,6608: 1: 0,7055. Opt. zweiachsig positiv, sehr starke Doppelbrechung, kleines 2 V u. Dispersion $v > r$. Opt. Achsenebene ist (010) $n_\gamma = c$; Pleochroismus $n_x = n_\gamma$ = gelbbraun, n_β = gelbgrünlich. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. **50**. 972—73. 1947. Amsterdam, Univ., Geological Inst.)
Gottfried. 400

A. I. Kitaigorodski, *Die Struktur des Acenaphthens.* Nach Vf. ist die von Banerjee u. Sinha (C. **1937**. II. 1553) angegebene Strukturformel u. Gruppeneinteilung in V^5_h (nach Rett) für Acenaphthen unrichtig. Vf. findet für den Abstand der CH_2-

Gruppen 1,8 Å gegen 1,54 Å für die n. C–C-Bindung. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] **21**. 1085—86. Sept. 1947. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Amberger. 400

J. Monteath Robertson und **J. G. White**, *Die Krystallstruktur von Pyren. Eine quantitative Röntgenanalyse. Pyren*, $C_{16}H_{10}$, D. = 1,27 g/cm³ hat folgende Krystalldaten C_{2h}—2/m, a = 13,60 ± 0,05, b = 9,24 ± 0,03, c = 8,37 ± 0,10 Å, β = 100,2 ± 0,2°, C_{2h}^5—$P2_1/a$, 4 Moll./Zelle. Die Anordnung der Moll. ist komplizierter als im Anthracen oder Coronen, da die Schwerpunkte der Moll. nicht in ein Symmetrieelement fallen. Dennoch zeigen die Endergebnisse in Übereinstimmung mit den chem. Befunden, daß das Mol. ein eigenes Symmetriezentrum besitzt, das aber krystallograph. nicht wirksam ist. In der Endanalyse können direkte Lagedaten von 9 der 16 C-Atome aus den zweidimensionalen Fourier-Projektionen entnommen werden; die Lage der andern kann mit guter Sicherheit geschätzt werden. Die Abstandsmessungen sind weniger genau als in der Coronenanalyse wegen der weniger günstigen Auflösung, und der Fehler ist von der Größe 0,03—0,04 Å anzunehmen. Die wahrscheinlichsten Atomlagen ergeben Abstände, die zwischen 1,39 u. 1,45 Å liegen. Eine grobe qualitative Erklärung dieser Variationen kann gegeben werden mittels 6 stabiler Valenzbilder des Pyrens u. der bekannten Pauling-Brockway-Bindungsartkurve. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 358—68. März. Glasgow, Univ.) Schubert. 400

C. Bokhoven, J. C. Schoone und **J. M. Bijvoet**, *Über die Krystallstruktur von Strychninsulfat und -selenat.* 1. Mitt. *Zelldimensionen und Raumgruppe.* Röntgenograph. mittels Weissenberg-Aufnahmen wurden *Strychninsulfat* (I), $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$), u. *Strychninselenat* (II) untersucht. Die monokline Zelle von I hat die Dimensionen a = 35,7 Å, b = 7,53 Å, c = 7,84 Å, β = 107°20′; II hat a = 35,9 Å, b = 7,58 Å, c = 7,90 Å, β = 107°40′. In den Zellen sind je 2 Moll. enthalten; Raumgruppe ist C_2. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. **50**. 825. 1947. Utrecht, Rijks-Univ., Van't Hoff Labor.) Gottfried. 400

D_2. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Robert Robinson, *Die Entwicklung der elektrochemischen Theorien des Reaktionsverlaufs von Kohlenstoffverbindungen.* Zusammenfassender Vortrag über die Anwendung der elektrochem. Theorien in der organ. Chemie, bei der Vf. selbst maßgeblich beteiligt war. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 1288—1301. Sept. 1947.) Gottfried. 450

W. W. Korschak und **G. Ss. Kolessnikow**, *Über den Mechanismus der Friedel-Crafts-Reaktion.* 6. Mitt. *Über die Reaktion von Jodalkylen mit Benzol.* (5. vgl. C. **1948**. II. 947.) Die Analyse der bei der Rk. von Alkylhalogeniden mit Bzl. freiwerdenden Gase ergibt nur im Falle des CH_3J ein Mengenverhältnis HCl:HJ = 3:1. C_2H_5J ergibt 25,95 Mol-% HCl u. 74,15 Mol-% HJ. Bei der Zerlegung von C_2H_5J an $AlCl_3$ entwickeln sich 34,17% HCl u. 65,83% HJ, d. h., das Mengenverhältnis ist ein ganz anderes als nach der Formel des Komplexes R ($AlCl_2J$) zu erwarten ist. Bei der Umsetzung zwischen Bzl. u. C_4H_9Cl in Ggw. von $AlBr_3$ ändert sich das Mengenverhältnis HCl:HBr in Abhängigkeit vom Mengenverhältnis der Reaktionspartner von 1:9 bis 1:3. Werden äquimol. Mengen HCl u. $AlBr_3$ in Bzl. erhitzt, so entweichen HCl u. HBr im Verhältnis 1:3. Mit dem Mengenverhältnis der Komponenten ändert sich auch das Mengenverhältnis der Gase; in der Lsg. herrscht demnach ein Gleichgewicht zwischen $AlBr_3$ u. HCl. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17**. (**79**) 1643—44. Sept. 1947. Moskau, Mendelejew-Inst. für chem. Technologie.) Schmeiss. 450

Emile Cherbuliez und **Fritz Landolt**, *Über die Acidolyse von Amiden.* 1. Mitt. *Die Acidolyse von Amiden der Kohlensäure, ein neues Verfahren zur Darstellung von Amiden überhaupt.* (Vorläufige Mitt. vgl. C. **1946**. I. 914.) Die Rk. $R_1COOH + R_2CONH_2 \rightleftarrows R_2COOH + R_1CONH_2$ wird einer systemat. Unters. unterzogen, wobei zunächst R_2CONH_2 Amide der Kohlensäure bedeuten. In diesem Fall wird infolge Zerfall eines entstehenden Gleichgewichtsteilnehmers in CO_2 u. NH_3 das Gleichgewicht laufend nach rechts verschoben. Es ist bei der verwendeten Temp. (120°) einerlei, ob man die freie Säure oder ihr Ammoniumsalz verwendet; die beigebrachten Argumente sprechen dafür, daß die Amidbldg. im wesentlichen unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht aus den Ammoniumsalzen erfolgt. — Die Möglichkeit einer intermediären Isocyansäurebldg. wird ausgeschlossen: *Tetraäthylharnstoff* (I) u. *Nicotinsäure* (III) ergeben *Diäthylnicotinsäureamid*, obgleich I kein Isocyanat liefern kann. — Die Bldg. von Phtalimid aus Phthalsäureanhydrid u. Harnstoff über Phthalureidsäure nach Piutti (vgl. l. c.) kann als intramolekulare Acidolyse angesehen werden. — Die Ausbeute

der untersuchten Beispiele dieser Rk. mit *Harnstoff* (II) sind im allgemeinen sehr gut: *Formamid*, aus *Ameisensäure* u. II (Molverhältnis 1:1, wenn nicht anderes angegeben), 140—150°, einige Stdn., nach Vakuumdest. bei 113°/20 mm 84% Ausbeute. — *Acetamid*, aus *Essigsäure* u. II beim Erhitzen bis auf 220°, 95% Ausbeute nach Dest. bei 223°. — *Benzamid*, aus *Benzoesäure* u. II, 1 Std. 200—230°; nach Beginn der Rk. bei 150°, Ausbeute ca. 60% nach Extraktion mit Benzol. — *Nicotinsäureamid*, aus II u. III, 200—230°, 2 Stdn., Ausbeute 85% nach Extraktion mit sd. Bzl., F. 120—122°. — Ferner analog dargestellt: *Butyrylamid*, *Valerylamid* u. *Oleylamid*. — Mit 2 Mol Säure u. 1 Mol II dargestellt: *Chloracetamid*, aus *Chloressigsäure* u. II, Beginn der Gasentwicklung bei 120—130°, schneller Temperaturanstieg auf 160°, dann einige Min. bei 170°, Krystalle aus Ae., F. 118°, Ausbeute 10%. — *Trichloracetamid*, aus *Trichloressigsäure* u. II, Beginn der Gasentwicklung bei 110—120°, stürmisch bei 150° (Bldg. von Chlf., CO_2, NH_3), Krystalle aus W., F. 142°. — *Sulfaminsäure* (IV), $NH_2 \cdot SO_3H$, aus II u. wasserfreier Schwefelsäure nach schnellem Aufheizen auf 150°, Ausbeute unter 50%. — *Sulfamid*, aus 1 Mol II u. 2 Mol IV beim Erhitzen über freier Flamme, Ausbeute sehr gering. Die Rk. wird weiterhin an substituierten Harnstoffen wie *Ureiden* u. symm. *Alkylharnstoffen* untersucht. *Phthalimid*, aus *Phthaloylharnstoff* (*Phthalureidsäure*) vgl. oben. — *Acetamid*, aus *Ureidocarbonsäureamid* (= *Biuret*) (1 Mol) u. Essigsäure (2 Mol), 8 Stdn. Rückfluß, bis 215°, Ausbeute ca. 60%. — *Nicotinsäureamid*, aus *Biuret* u. III, 8 Stdn., 200—210°, Ausbeute ca. 60%. — *Äthylacetamid*, aus Essigsäure u. *Diäthylharnstoff*, 9 Stdn., 160—180°, nach Dest. Kp. 205°. — *Nicotinsäureäthylamid*, aus III u. *symm. Diäthylharnstoff*, Beginn der Gasentwicklung 160°, 2 Stdn. bei 230—240°, Fl., $Kp._{760}$ 305°; *Pikrat*, gelbe Nadelbüschel aus A., F. 168—170°. — *Nicotinsäurediäthylamid*, aus III u. I (1:1 Mol), in 45 Stdn. von 220—280°, nach Dest. viscose Fl., Kp. 285—288°; *Pikrat* derbe gelbe Nadeln aus A., F. 122—123°. — Ferner wird das Verh. der *Carbaminsäure* (V) untersucht. Entsprechend den Gleichungen: $RCOONH_4 \rightleftarrows RCOOH + NH_3$; $NH_3 + CO_2 \rightleftarrows H_2N \cdot COOH$; $RCOOH + H_2N \cdot COOH \rightleftarrows RCONH_2 + H_2CO_3$; $H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2$ spielt das Kohlendioxyd die Rolle eines Katalysators bei der Überführung eines Ammoniumsalzes in ein Amid. Diese Rk. dürfte biochem. Interesse besitzen. — *Acetamid*, aus *saurem Ammoniumacetat* ($CH_3COONH_4 \cdot CH_3COOH$) u. Natriumhydrogencarbonat, 6 Stdn. im Bombenrohr bei 110—115°, nach Dest. 80% Ausbeute, Kp. 200 bis 215°. — *Nicotylamid*, aus III u. II im Bombenrohr mit enger Kapillare, 2 Stdn., 155°, Ausbeute 130% berechnet auf II allein, 65% berechnet für intermediäre Bldg. von V u. deren Acidolyse. — Katalysatoren für die Acidolyse des II konnten unter $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, Mn, Cu u. $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ nicht gefunden werden. (Helv. chim. Acta **29**. 1438—46. 1/10. 1946. Genf, Univ., Labor. für organ. u. pharmazeut. Chemie.) Offe. 800

Emile Cherbuliez und **Fritz Landolt**, *Über die Acidolyse von Amiden.* 1. Mitt. usw. Zusatz. Nachtrag zum vorst. Ref., in dem auf Vorveröffentlichungen verwandten Inhalts hingewiesen wird. (Helv. chim. Acta **30**. 431. 1/2. 1947.) Offe. 800

A. F. McKay und **George F. Wright**, *Darstellung und Eigenschaften von N-Methyl-N-nitroso-N′-nitroguanidin.* Das durch Nitrosieren von *N-Methyl-N′-nitroguanidin* (I) erhältliche *N-Methyl-N-nitroso-N′-nitroguanidin* (II) läßt sich wie ein unsubstituiertes Nitrosoguanidin nach Davis u. Rosenquist (C. **1939**. I. 3703) mit Alkylaminen u. Anilin unter Bldg. von N-Alkyl-N′-nitroguanidinen bzw. *N-Phenyl-N′-nitroguanidin* (III) umsetzen. Diäthylamin u. Di-n-propylamin reagieren nicht mit II unter Bldg. von N-Dialkyl-N′-nitroguanidinen; nur Dimethylamin liefert *N.N-Dimethyl-N′-nitroguanidin* (IV) (vgl. auch Davis u. Luce, J. Amer. chem. Soc. **49**. [1927] 2303). Weder I noch II können in Methyldinitroguanidin übergeführt werden.

Versuche: I, $C_2H_6O_2N_4$, aus Nitroguanidin mit Methylaminchlorhydrat in wss. KOH bei 40°, später bei 59—61° u. Fällen bei 6°, aus 95%ig. A., F. 160—161°, Ausbeute 84,7%. I-*Nitrat*, $C_2H_7O_5N_5$, aus I mit 99%ig. HNO_3 in CCl_4 bei —5°, F. 91° (schwankt), Ausbeute 93%; ist schlagempfindlich. I-*Perchlorat*, $C_2H_7O_6N_4Cl$, aus den Komponenten, F. 104°, Ausbeute 94%; ist schlagempfindlich, detoniert heftig. I läßt sich auch mit 100,2%ig. HNO_3 in 100%ig. $HClO_4$ bei 0° nicht nitrieren. — II, $C_2H_5O_3N_5$, aus I in verd. HNO_3 mit HNO_2 unter Kühlen mit Eis, als Nd., aus Methanol, F. 118°; Ausbeute 90,6%; zers. sich in alkal. Lsgg. unter Gasentwicklung; bei —40° findet keine Nitrosierung statt. — *N-Butyl-N′-nitroguanidin* (V), $C_5H_{12}O_2N_4$, aus II u. wss. Butylamin unter Kühlen mit Eiswasser als Nd., F. 83,5°; Ausbeute 51,5%. IV, $C_3H_8O_2N_4$, analog, F. 193,5—195°; Ausbeute 55—59,5%. I, $C_2H_6O_2N_4$, analog, F. 158 bis 161°; Ausbeute 54%. *N-Isobutyl-N′-nitroguanidin* (VI), $C_5H_{12}O_2N_4$, aus 40%ig. A., F. 121—122°; Ausbeute 55%. *N-Isoamyl-N′-nitroguanidin* (VII), $C_6H_{14}O_2N_4$, aus 60%ig. A., F. 145—146°; Ausbeute 57%; bei Zimmertemp. wurden analog 73% er-

halten. **III**, $C_7H_8O_2N_4$, aus **II** mit Anilin in W. bei Zimmertemp., aus 95%ig. A., F. 152 bis 153°; Ausbeute 66%. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 3028—30. Dez. 1947. Toronto, Ontario, Univ., Chem. Labor.) Gold. 880

P. Oxley, M. W. Partridge und **W. F. Short**, *Amidine*. 7. Mitt. *Darstellung von Amidinen aus Cyaniden, Aluminiumchlorid und Ammoniak oder Aminen*. (6. vgl. C. **1948**. I. 674.) Während sich nur wenige Cyanide, die polare Gruppen enthalten, mit NH_3 u. Aminen zu Amidinen vereinigen, kann in den meisten Fällen diese Umsetzung durch stark kationoide Katalysatoren wie $AlCl_3$, das mit Cyaniden Komplexe, $R.C \equiv \overset{+}{N} \rightarrow \overset{-}{AlCl_3}$, bilden kann, begünstigt werden (vgl. z. B. auch Fuller, Nature **154**. [1944.] 773). Außer $AlCl_3$ sind auch $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$, Triphenylzinnschlorid, Triphenylaluminium u. Triphenylborat wirksam; Al-Isopropylat ist wenig wirksam u. BF_3 ist, offenbar als Folge der Stabilität des Aminkomplexes, unwirksam.

Versuche: *Benzamidiniumbenzolsulfonat* (I), $C_{13}H_{14}O_3N_2S$, aus Benzonitril u. Piperidiniumbenzolsulfonat bei 300° (14 Stdn.), F. 175—175,5°, Ausbeute 18,5%, neben 36,5 Ammoniumbenzolsulfonat, F. 283—285°. *Phenylacetamidiniumbenzolsulfonat*, $C_{14}H_{16}O_3N_2S$, analog aus Benzylcyanid, F. 186—186,5°, Ausbeute 16%. *N-Äthyl-p-methylsulfonylbenzamidin*, $C_{10}H_{14}O_2N_2S$, aus *p-Methylsulfonylphenylcyanid* (II) u. Äthylammoniumbenzolsulfonat bei 275—280° (80 Min.), in 41%ig. Ausbeute unter Verwendung von Äthylammoniumchlorid bei 224° (3,5 Stdn.), in 43%ig. Ausbeute unter Verwendung von Diäthylammoniumbenzolsulfonat zwischen 280 u. 326° u. unter Verwendung von Triäthylammoniumbenzolsulfonat ($C_{12}H_{21}O_3NS$, aus Isopropanol, Platten F. 119°) bei 305—306° (30 Min.) in geringer Ausbeute als Harz; *Pikrat*, $C_{16}H_{17}O_9N_5S$, F. 155,5—156°; *p-Toluolsulfonat*, $C_{17}H_{22}O_5N_2S$, F. 242°. *N-Methyl-p-nitrobenzamidin*, $C_8H_9O_2N_3$, aus p-Nitrophenylcyanid u. Methylammoniumchlorid bei 224°, F. 137,5°. Ausbeute 8%; *Pikrat*, $C_{14}H_{12}O_9N_6$, aus Isopropanol Nadeln, F. 174,5°. *N.N-Diäthylbenzamidin*, $C_{11}H_{16}N_2$, aus Benziminoäthyläther vom Kp.$_{16}$ 106—108° u. Diäthylammoniumbenzolsulfonat in absol. A. bei 50° u. Behandeln des aus dem Filtrat erhaltenen Verdampfungsrückstandes mit 2n NaOH, Kp.$_3$ 88—89°, Ausbeute 51,6%, neben Benzonitril u. wenig *2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin*, $C_{21}H_{15}N_3$, vom F. 236°; *Pikrat*, $C_{17}H_{19}O_7N_5$, aus Methanol Platten, F. 161°; *p-Toluolsulfonat*, $C_{18}H_{24}O_3N_2S$, F. 126°. *Diäthylamino-p-toluolsulfonat*, $C_{11}H_{17}O_3NS$, aus vorst. bei 250°, F. 103°, neben Benzonitril. Die Umsetzung von Diäthylammoniumbenzolsulfonat mit Benzonitril liefert neben 81% Ammoniumbenzolsulfonat vom F. 283—285° ein nicht konstant sd. Öl, aus dem kein kristallisiertes Pikrat erhalten werden konnte. *p-Methylsulfonylbenziminoäthylätherchlorhydrat*, aus p-Methylsulfonylphenylcyanid mit A. in Chlf. mit HCl, F. 220—225° (Zers.). *2.4.6-Tris-p-methylsulfonylphenyl-1.3.5-triazin*, $C_{24}H_{21}O_6N_3S_3$, durch Behandeln des aus dem vorst. erhaltenen freien Amin mit Diäthylammoniumbenzolsulfonat bei 140° u. Waschen des Reaktionsprod. mit Chlf., aus Pyridin Nadeln, F. > 360°; *N.N-Diäthyl-p-methylsulfonylbenzamidin*, aus der Chloroformlsg., Ausbeute 32%; *Pikrat*, F. 184,5°; entsteht auch in 8%ig. Ausbeute durch Umsetzung von p-Methylsulfonylphenylcyanid mit Diäthylammoniumbenzolsulfonat bzw. -chlorid, bei 224°. *N.N-Pentamethylen-p-methylsulfonylbenzamidin*, aus p-Methylsulfonylcyanid u. Piperidiniumbenzolsulfonat bei 230°, F. 97°, Ausbeute 27%; *p-Toluolsulfonat*, F. 230—231°. — *Benzamidin*, $C_7H_8N_2$, aus Benzonitril u. $AlCl_3$ mit NH_3 bei 100° (30 Min.); *Pikrat*, $C_{13}H_{11}O_7N_5$, F. 239—240°. **I**, $C_{13}H_{14}O_3N_2S$, aus Benzonitril, Ammoniumbenzolsulfonat u. Triphenylborat bei 160° im NH_3-Strom, F. 175—175,5°, Ausbeute 60%. *o-Nitrobenzamidin*, $C_7H_7O_2N_3$, aus o-Nitrobenzonitril, Harnstoff u. $AlCl_3$ bei 180° (2 Stdn.); *Pikrat*, $C_{13}H_{10}O_9N_6$, F. 228 bis 229°. *p-Nitrobenzamidin*, $C_7H_7O_2N_3$, analog (30 Min.), F. 216 (Zers.), Ausbeute 60%; *Pikrat*, $C_{13}H_{10}O_9N_6$, F. 239—240°. Mit $ZnCl_2$ entstehen 38%, mit NH_3 u. $ZnCl_2$ 9,1%, mit $FeCl_3$ 30% u. mit $SnCl_4$ 56%. *p-Methylsulfonylbenzamidin*, $C_8H_{10}O_2N_2S$, aus p-Methylsulfonylphenylcyanid, Harnstoff und $AlCl_3$ bei 180° (30 Min.); *Pikrat*, $C_{14}H_{13}O_9N_5S$, F. 263—264°. *p-Methylsulfonylphenylcyanid*. *$AlCl_3$*, $C_8H_7O_2NCl_3SAl$, aus den Komponenten in heißem Bzl., erweicht bei 95—105°, zers. sich bei 120—125° unter Gasentw.; liefert mit NH_3 nur Spuren eines Amidins; ähnlich verhält sich $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ u. Al-Isopropylat. *p-Methylsulfonylbenzamidinium-p-toluolsulfonat*, $C_{15}H_{18}O_5N_2S_2$, aus p-Methylsulfonylphenylcyanid u. NH_3 in Ggw. von Triphenylzinnchlorid bei 100°, F. 292—293°, Ausbeute 74%. 40% entstehen in Ggw. von Triphenylborat *β-Naphthamidin*, $C_{11}H_{10}N_2$, aus *β*-Naphthonitril, Harnstoff u. $AlCl_3$ bei 180° (1 Std.); *Pikrat*, $C_{17}H_{13}O_7N_5$, aus Methanol F. 252°. *Phenylacetamidin*, $C_8H_{10}N_2$, aus Benzylcyanid, Harnstoff u. $ZnCl_2$ bei 180° (1 Std.); *Pikrat*, $C_{14}H_{13}O_7N_5$, F. 227—228°. *N.N'-Diphenylacetamidin*, $C_{14}H_{14}N_2$, aus Acetonitril, Anilin u. $AlCl_3$ bei 100°, aus wss. Methanol, F. 133,5—134°, Ausbeute 3,9%. *N'-Phenylacetamidiniumpikrat*, $C_{14}H_{13}O_7N_5$,

aus der gegen Brillantgelb sauer gestellten Mutterlauge mit alkoh. Pikrinsäure, aus Methanol, F. 194—195°. *N-Cyclohexyl-α.α-diäthylacetamidin*, $C_{12}H_{24}N_2$, aus 1-Äthylbutylcyanid (vgl. Ziegler u. Ohlinger, Liebigs Ann. Chem. **495**. [1932.] 110), Cyclohexylamin u. $AlCl_3$ bei 200°; *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{25}N_2Cl$, aus 0,5nHCl, F. 240—242°. *N-Benzylbenzamidin*, $C_{14}H_{14}N_2$, aus Benzonitril, Benzylamin u. $AlCl_3$ bei 180°; *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{15}N_2Cl$, F. 227—229°; *Pikrat*, $C_{20}H_{17}O_7N_5$, aus A., F. 162—164°. *N-o-Nitrophenylbenzamidin*, $C_{13}H_{11}O_2N_3$, aus Benzonitril, o-Nitranilin u. $AlCl_3$ bei 140° (20 Min.); *Pikrat*, $C_{19}H_{14}O_9N_6$, F. 208—209°. *N-2-Pyridylbenzamidin*, $C_{12}H_{11}N_3$, aus Benzonitril, 2-Aminopyridin u. $AlCl_3$ bei 160°, später bei 200°, aus PAe., F. 99—99,5°; *Pikrat*, $C_{18}H_{14}O_7N_6$, aus Methanol Platten, F. 209°; *p-Toluolsulfonat*, $C_{19}H_{19}O_3N_3S$, F. 171,5°. *N-Phenylbenzamidin*, $C_{13}H_{12}N_2$, aus Benzonitril u. Anilin u. $ZnCl_2$ bei 110 bis 115°, später bei 210°, aus A., F. 116°. *N-Benzylanisamidin*, $C_{15}H_{16}ON_2$, aus p-Methoxybenzonitril, Benzylamin u. $AlCl_3$ bei 200°, aus Bzn. Prismen, F. 89°; *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{17}ON_2Cl$, F. 225°. *N-Cyclohexylanisamidin*, $C_{14}H_{20}ON_2$, analog, nach der Sublimation im Vakuum, F. 100°; *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{21}ON_2Cl$, F. 275—276° (Zers.); *Pikrat*, $C_{20}H_{23}O_8N_5$, aus A. Nadeln, F. 141°. *N-Phenyl-2.4-dichlorbenzamidin*, $C_{13}H_{10}N_2Cl_2$, aus 2.4-Dichlorbenzonitril u. Anilin mit $AlCl_3$ bei 140°; *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{11}N_2Cl_3$, F. 147 bis 149°; *Pikrat*, $C_{19}H_{13}O_7N_5Cl_2$, F. 148—149°. *N-2-Pyridyl-p-methylsulfonylbenzamidin*, $C_{13}H_{13}O_2N_3S$, aus p-Methylsulfonylbenzonitril u. 2-Aminopyridin mit $AlCl_3$ unter Kühlung u. späterem Erwärmen auf 180° (30 Min.), aus Methanol Platten, F. 170,5°; *Monopikrat*, $C_{19}H_{16}O_9N_6S$, F. 208—208,5°; bei 224° (5 Stdn.) ist die Ausbeute geringer als 0,1%. *N-Cyclohexylphenylacetamidin*, $C_{14}H_{20}N_2$, aus Benzylcyanid u. Cyclohexylamin mit $AlCl_3$ bei 140° (20 Min.), aus Bzn. Nadeln, F. 122,5°, Ausbeute 90%; *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{21}N_2Cl$, F. 301—302°; *Pikrat*, $C_{20}H_{23}O_7N_5$, F. 103—105°; in Ggw. von $ZnCl_2$ bei 200° beträgt die Ausbeute 6%. *N'-Cyclohexyl-1-amidino-n-heptan*, $C_{14}H_{28}N_2$, aus n-Heptylcyanid u. Cyclohexylamin mit $AlCl_3$ bei 200°; *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{29}N_2Cl$, F. 200°; *Pikrat*, $C_{20}H_{31}O_7N_5$, F. 102°. *1.3-Bis-[N-phenyl-4-amidinophenoxy]-propan*, $C_{29}H_{28}O_2N_4$, aus 1.3-Bis-[4-cyanphenoxy]-propan u. Anilin mit $AlCl_3$ bei 140° (30 Min.), F. 206 bis 207°; *Dibenzolsulfonat*, $C_{41}H_{40}O_8N_4S_2$, F. 219—220°; *Dichlorhydrat*, $C_{29}H_{30}O_2N_4Cl_2$, F. 287—288° (Zers.). *N.N-Pentamethylenbenzamidin*, $C_{12}H_{16}N_2$, aus Benzonitril u. Piperidin mit $AlCl_3$ auf dem Wasserbad, $Kp._{0,5}$ 98°; *Pikrat*, $C_{18}H_{19}O_7N_5$, F. 173—174°. *N-Phenyl-N-methylbenzamidin*, $C_{14}H_{14}N_2$, aus Benzonitril u. Methylanilin bei 160° (20 Min.), aus Bzn. Nadeln, F. 85,5°; *Pikrat*, $C_{20}H_{17}O_7N_5$, F. 187°. *N.N-Diäthyl-p-methylsulfonylbenzamidin*, $C_{12}H_{18}O_2N_2S$, aus p-Methylsulfonylbenzonitril u. Diäthylamin mit $AlCl_3$ auf dem Wasserbad (1,5 Stdn.) als Harz; *Pikrat*, $C_{18}H_{21}O_9N_5S$, F. 184,5°; *p-Toluolsulfonat*, $C_{19}H_{26}O_5N_2S_2$, F. 162°. *N.N-Pentamethylen-p-methylsulfonylbenzamidin*, $C_{13}H_{18}O_2N_2S$, analog, F. 97°; *Pikrat*, $C_{19}H_{21}O_9N_5S$, aus Methanol Nadeln, F. 199—199,5° u. Würfel vom F. 188,5°; *p-Toluolsulfonat*, $C_{20}H_{26}O_5N_2S_2$, aus A. Prismen, F. 230—231°. Die Ausbeuten betragen: in Nitrobenzol (95°) 25%, in Chlf. (65°) 15,2%, in CCl_4 (80°) 25% u. in Bzl. (85°) 56,5—60,5%. Mit Triphenylaluminium, erhalten aus Diphenylquecksilber u. Al-Drehspänen (vgl. Hilpert u. Gruttner, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**. [1912.] 2828) bei 125°, beträgt die Ausbeute 32%; mit Triphenylborat u. in sd. Bzl. entstehen 3,5% des Amidins. *N.N-Diphenylpicolinamidin*, $C_{18}H_{15}N_3$, aus 2-Cyanpyridin u. Diphenylamin mit $AlCl_3$ bei 85°, später 140° (30 Min.), aus PAe., F. 129—130°; *Pikrat*, $C_{24}H_{18}O_7N_6$, aus Methanol Prismen, F. 164,5—165,5°. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 1110—16. Sept. 1947. Nottingham, Boots Pure Drug Co. Ltd., Res. Labor.)
Gold. 1110

M. R. Natarajan und **S. Swaminathan**, *Eine neue Synthese der d,l-Tropasäure*. Aus Benzalmalonester wird über Phenylbernsteinsäure α-Phenylsuccinamidsäure dargestellt, diese mit Br_2 + KOH zu β-Amino-α-phenylpropionsäure abgebaut u. die letztere mit HNO_2 in d.l-Tropasäure verwandelt. Die Ausbeuten betragen bei den zwei letzten Stufen 60 bzw. 7%. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2560—61. Okt. 1947. Ernakulam [Indien], Maharajas Coll. u. Bangalore [Indien], Indian Inst. of Science, Dept. of pure and applied Chemistry.)
Boit. 1140

Irwin A. Pearl und **John F. McCoy**, *Reaktionen von Vanillin und seinen Derivaten*. 5. Mitt. *Einige Ester der Vanillinsäure*. (4. vgl. C. **1948**. I. 48.) Die Darst. von Vanillinsäureestern wird beschrieben u. die Giftigkeit gegenüber ausgewählten Mikroorganismen geprüft. Niedrige Konzz. aller beschriebenen Ester inhibieren das Wachstum von Bacillus mycoides u. Aspergillus niger; die beiden Hexylester zeigen eine bes. spezif. Wirksamkeit gegen Bacillus mycoides. — *Vanillinsäuremethylester*, $C_9H_{10}O_4$, nach der Meth. von Sabalitschka u. Tietz (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **269**. [1931.] 545) oder mit Methanol in Ggw. von H_2SO_4, $Kp._2$ 118°, aus Bzn., F. 63—64°, Ausbeute 97 bzw. 82%. Analog 96 bzw. 92% *Äthylester*, $C_{10}H_{12}O_4$, $Kp._3$ 138°, aus PAe., F. 44°; 95 bzw. 85% *n-Propylester*, $C_{11}H_{14}O_4$, $Kp._7$ 160°, aus verd. A., F. 42—43°;

84 bzw. 80% *Isopropylester*, $C_{11}H_{14}O_4$, aus Bzn., F. 112—113°; 88 bzw. 89% *n-Butylester*, $C_{12}H_{16}O_4$, Kp.$_2$ 146—147°, aus PAe., F. 48—49°. *Amylester*, $C_{13}H_{18}O_4$, nach Sabalitschka u. Tietz (l. c.), Kp.$_4$ 165°, aus PAe., F. 35—36°, Ausbeute 91%. Analog 78% *2-Äthylbutylester*, $C_{14}H_{20}O_4$, Kp.$_1$ 166°, aus Bzn., F. 37—38°. *Isobutylester*, $C_{12}H_{16}O_4$, mit Isobutanol in Ggw. von H_2SO_4, Kp.$_2$ 125—126°, aus PAe., F. 56—57°. Analog 91% *sek.-Butylester*, $C_{12}H_{16}O_4$, Kp.$_3$ 134°, aus PAe., F. 73—74°; 92% *Isoamylester*, $C_{13}H_{18}O_4$, Kp.$_8$ 184°, aus PAe., F. 61—62°; 48% *sek.-Butylcarbinylester*, $C_{13}H_{18}O_4$, Kp.$_2$ 119—121°; 23% *Diäthylcarbinylester*, $C_{13}H_{18}O_4$, Kp.$_2$ 112—114°; 59% *n-Hexylester*, $C_{14}H_{20}O_4$, Kp.$_2$ 129—130°. *tert.-Butylester*, $C_{12}H_{16}O_4$, aus *Carbäthoxyvanilloylchlorid* (I), erhalten mit $SOCl_2$ (vgl. Heap u. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1926. 2336) u. tert.-Butanol in Pyridin u. anschließender Hydrolyse mit wss. NaOH bei Zimmertemp. oder aus tert.-Butylchlorid u. vanillinsaurem Kalium, aus Bzn., F. 79 bis 80°, Ausbeute 60%. *Carbäthoxyvanillinsäurephenylester*, $C_{17}H_{16}O_6$, aus I u. Phenol in Ä., aus PAe., F. 63—64°. *Vanillinsäurephenylester*, $C_{14}H_{12}O_4$, aus Vorst. mit wss. NaOH Kp.$_3$ 185—186°, aus wss. Methanol Nadeln, F. 93—94°, Ausbeute 50%. Analog *Carbäthoxyvanillinsäureguajacylester*, $C_{16}H_{16}O_7$, aus PAe. Nadeln, F. 93—94°; *Vanillinsäureguajacylester*, $C_{15}H_{14}O_5$, Kp.$_2$ 199—200°, aus Bzn., F. 86—87°, Ausbeute 60%. *Vanillinsäurebenzylester*, $C_{15}H_{14}O_4$, Kp. 150—151°, aus wss. A., F. 34—35°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3071—72. Dez. 1947. Appleton, Wis., Inst. of Paper Chim.)

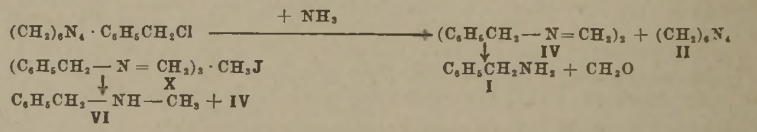
Gold. 1140

Domenick Papa, Erwin Schwenk und **Hilda Hankin**, *Friedel-Crafts-Synthese ω-aroylierter aliphatischer Säuren.* Während die Friedel-Crafts-Rk. aromat. Verbb. mit Anhydriden zweibas. Säuren, $HOOC \cdot (CH_2)n \cdot COOH$, mit $n > 3$ nur in geringen Mengen ω-aroylierte aliphat. Säuren, $R \cdot CO \cdot (CH_2)n \cdot COOH$, liefert, können bei der Verwendung von Estersäurechloriden zweibas. Säuren in den meisten Fällen Ausbeuten von 85—95% erreicht werden. Die Halbester wurden durch Umsetzung der Dicarbonsäuren mit den entsprechenden Diestern in Ggw. von A. u. HCl erhalten; die Estersäurechloride entstanden hieraus mit $SOCl_2$. Ihre Kondensation mit Anisol verlief nach vergleichenden Verss. am günstigsten in Nitrobenzol oder Acetylentetrachlorid als Lösungsm., die ω-Benzoylsäuren wurden in Bzl. als Lösungsm. dargestellt; eine Entmethylierung in Ggw. von $AlCl_3$ (vgl. Baddeley, C. 1945. I. 1479) konnte nicht beobachtet werden. Für die Acylierung von Thiophen erwies sich $SnCl_4$ als bestes Kondensationsmittel. Im Gegensatz zu früher beschriebenen Methoden (vgl. Haworth, J. chem. Soc. [London] 1933. 1129) konnten bei der Umsetzung von Naphthalin mit *β-Carbäthoxypropionylchlorid* (I) in Nitrobenzol 75% *β-[1-Naphthoyl]-propionsäure* (II), in Acetylentetrachlorid 80% einer Mischung von II u. 50% *β-[2-Naphthoyl]-propionsäure* (III) erhalten werden. Die Red. der ω-aroylierten aliphat. Säuren zu den entsprechenden arylierten aliphat. Säuren wurde nach einer von Martin (J. Amer. chem. Soc. 58. [1936.] 1638) modifizierten Clemmensen-Red. durchgeführt; auch eine modifizierte Wolff-Kishner-Red. unter Verwendung von Hydrazin u. Na in Äthylenglykol (vgl. z. B. Herr, Whitmore u. Schiessler, J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 2061) wurde angewendet. Bei der Red. mit Raney-Ni u. wss. Alkalien konnte im Falle der ω-[p-Methoxybenzoyl]-säuren eine Hydrogenolyse der OCH_3-Gruppe beobachtet werden (vgl. Schwenk, Papa, Whitmore u. Ginsberg, J. org. Chemistry 9. [1944.] 1).

Versuche: I, $C_6H_9O_3Cl$, aus Bernsteinsäureanhydrid mit A. u. Umsetzung der *β-Carbäthoxypropionsäure* mit $SOCl_2$, Kp.$_8$ 75—77°. *γ-Carbäthoxybutyrylchlorid*, $C_7H_{11}O_3Cl$, Kp. 98—100°, Ausbeute 92%. *ω-Carbäthoxyvaleroylchlorid*, $C_8H_{13}O_3Cl$, Kp.$_{20}$ 127—128°, Ausbeute 88%. *ω-Carbäthoxypelargonoylchlorid*, $C_{12}H_{21}O_3Cl$, Kp.$_5$ 143 bis 145°, Ausbeute 86%. — *β-Benzoylpropionsäure* (IV), $C_{10}H_{10}O_3$, aus I u. Bzl. durch Eintragen von $AlCl_3$ bei 5—10°, Erwärmen, später auf dem Wasserbad, Zers. mit HCl u. Verseifen des erhaltenen Esters mit 10%ig. NaOH, aus Bzl. + PAe., F. 113 bis 114°, Ausbeute 84%. *δ-Benzoylvaleriansäure*, $C_{12}H_{14}O_3$, F. 70—71°, Ausbeute 78%. *ω-Benzoylpelargonsäure*, $C_{16}H_{22}O_3$, F. 78—79°, Ausbeute 80%. — *β-[p-Methoxybenzoyl]-propionsäure*, $C_{11}H_{12}O_4$, aus Anisol in Acetylentetrachlorid mit $AlCl_3$ u. I bei 0° (3 bis 4 Stdn.), später bei Zimmertemp., Verseifen des erhaltenen Esters mit NaOH, aus Bzl. + PAe. oder wss. A., F. 147—148°, Ausbeute 90%. *γ-[p-Methoxybenzoyl]-buttersäure*, $C_{12}H_{14}O_4$, F. 138—139°, Ausbeute 93,5%. *δ-[p-Methoxybenzoyl]-valeriansäure*, $C_{13}H_{16}O_4$, F. 128—129°, Ausbeute 95%. *ω-[p-Methoxybenzoyl]-pelargonsäure*, $C_{17}H_{24}O_4$, F. 101,5—102°, Ausbeute 96%. *β-[p-Äthoxybenzoyl]-propionsäure*, $C_{12}H_{14}O_4$, F. 13° bis 139°, Ausbeute 88%. *ω-[p-Äthoxybenzoyl] pelargonsäure*, $C_{18}H_{26}O_4$, F. 101—101,58, Ausbeute 90%. *β-[p-Isopropylbenzoyl]-propionsäure*, $C_{13}H_{16}O_3$, F. 141—142°, Ausbeute 88%. *ω-[p-Isopropylbenzoyl]-pelargonsäure*, $C_{19}H_{28}O_3$, F. 76,5—77°, Ausbeute 95%. *ω-[2.5-Dimethylbenzoyl]-pelargonsäure*, $C_{18}H_{26}O_3$, F. 57—58°, Ausbeute 95%. *β-[4-*

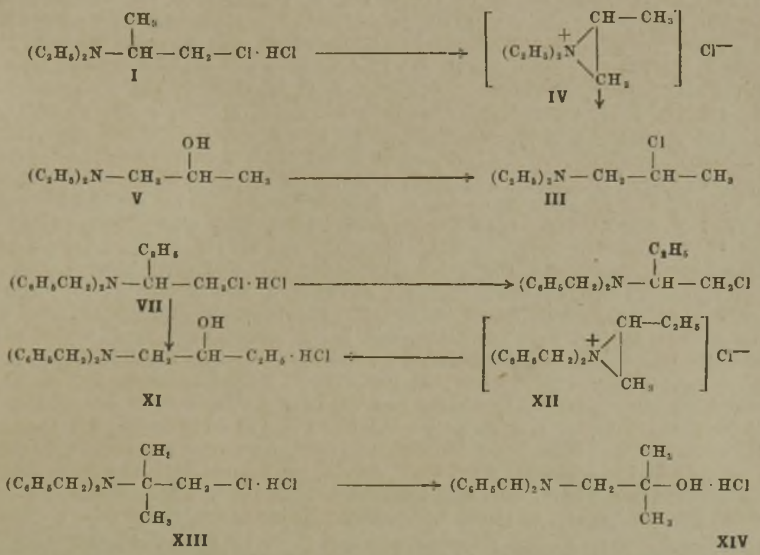
Methoxy-2-methylbenzoyl]-propionsäure, $C_{12}H_{14}O_4$, F. 136—137°, Ausbeute 90%. — *β-[α-Thenoyl]-propionsäure*, $C_8H_8O_3S$, aus Thiophen u. I in Bzl. mit $SnCl_4$ bei 0° u. Verseifen des erhaltenen Esters mit NaOH, F. 120—120,5°. *δ-[α-Thenoyl]-valeriansäure*, $C_{10}H_{12}O_3S$, aus Bzl. + PAe., F. 76—77°, Ausbeute 70%. *ω-[α-Thenoyl]-pelargonsäure*, $C_{14}H_{20}O_3S$, aus Bzl. + PAe., F. 53,5—54,5°, Ausbeute 66%; mit $AlCl_3$ entstehen 30—40% eines gefärbten Produktes. — *ω-Phenylcapronsäure*, $C_{12}H_{16}O_2$, durch Red. von *δ*-Benzoylvaleriansäure nach Clemmensen (vgl. Martin, l. c.), Kp.$_1$ 167 bis 169°, Ausbeute 72%. *ω-[p-Methoxyphenyl]-valeriansäure*, $C_{12}H_{16}O_3$, analog aus wss. A., F. 116—118°, Ausbeute 74%. *ω-[p-Methoxyphenyl]-capronsäure* (V), $C_{13}H_{18}O_3$, F. 46 bis 47°, Ausbeute 78%. *ω-[p-Isopropylphenyl]-buttersäure*, $C_{13}H_{18}O_2$, analog oder mit Raney-Ni in wss. Alkalien F. 49—50°, Ausbeute 76%. *ω-[2.5-Dimethylphenyl]-caprinsäure*, $C_{18}H_{28}O_2$, F. 67—67,5°, Ausbeute 70%; *Äthylester*, $C_{20}H_{32}O_2$, Kp.$_1$ 172°, n^{24} 1,4822. *ω-Phenylcaprinsäure*, $C_{16}H_{24}O_2$, durch Red. nach Wolff-Kishner oder mit Raney-Ni in Alkalien, Kp.$_5$ 202—205°, F. 41—42°, Ausbeute 60%. *ω-[p-Methoxyphenyl]-caprinsäure*, $C_{17}H_{26}O_3$, analog F. 68—69°. *ω-[p-Äthoxyphenyl]-caprinsäure*, $C_{18}H_{28}O_3$, F. 60 bis 60,5°, Ausbeute 80%. *ω-[p-Isopropylphenyl]-caprinsäure*, $C_{19}H_{30}O_2$, F. 41,5—42°, Ausbeute 64%; *Äthylester*, $C_{21}H_{34}O_2$, Kp.$_2$ 186°, n^{20} = 1,4868. — *ω-[p-Oxyphenyl]-capronsäure*, $C_{12}H_{16}O_3$, aus V mit 40%ig. HBr in sd. Eisessig, aus wss. A., F. 107—108°, Ausbeute 90%. *ω-[p-Oxyphenyl]-buttersäure*, $C_{10}H_{12}O_3$, analog, F. 110—111°. *ω-[p-Oxyphenyl]-caprinsäure*, $C_{16}H_{24}O_3$, F. 99—100°. — III, $C_{14}H_{12}O_3$, aus Naphthalin mit I in Acetylentetrachlorid mit $AlCl_3$ bei 0° u. Krystallisieren des erhaltenen rohen Säuregemisches vom F. 151,5—156,5°, aus 50%ig. A., F. 172,5—173°, Ausbeute 55%, neben 25% II, $C_{14}H_{12}O_3$, aus der Mutterlauge, aus verd. Essigsäure u. Methanol, F. 129—130°. In Nitrobenzol als Lösungsm. werden 75% II vom F. 130—131° gebildet. (J. Amer. chem. Soc. **69**, 3018—22. Dez. 1947. Bloomfield, N. J., Schering Corp., Chem. Res. Div.) Gold. 1150

John Graymore, *Die Darstellung von Benzylaminen aus Benzylhaloiden und Hexamethylentetramin.* Die Darst. von *Benzylamin* (I) durch Zers. der wss. Lsg. einer Verb. aus *Hexamethylentetramin* (II) u. *Benzylchlorid* (III) mit NH_3 u. nachfolgender Hydrolyse des dabei entstandenen cycl. Methylenimins IV mit überschüssiger HCl wird beschrieben (vgl. auch Hoch, DRP. 139394). Durch die Anwendung von NH_3 wird die Lsg. nicht nur alkal. gehalten, sondern auch die Polymerisation des *Benzylmethylenimins* (V) begünstigt u. somit seine Isomerisation zu Benzylidenmethylamin verhindert. Das IV ist nicht einheitlich u. besteht aus einer Mischung von Dimeren u. Trimeren des V. Sein Jodmethyladdukt zerfällt mit W. bei 80° in *Benzylmethylamin* (VI), das auf diese Weise leicht zugänglich geworden ist, u. Formaldehyd (vgl. auch C. **1938**. II. 4069). Die Bldg. von *Benzaldehyd* (VII) aus dem Kondensationsprod. von I, Formaldehyd u. II durch verd. HCl (vgl. auch J. chem. Soc. [London] **1945**. 293) konnte bestätigt werden.



Versuche: *Bis-[benzylmethylenimin]* (IV), $C_{16}H_{18}N_2$, aus II + III in sd. wss. NH_3 u. Behandeln der Lsg. mit CH_2O zunächst als Öl, aus PAe., F. 46°. I-*Chlorhydrat*, $C_7H_{10}NCl$, aus IV in konz. HCl auf dem Wasserbad unter Entw. von CH_2O u. wenig VII, nach dem Einengen große Platten, F. 248—249°. VII, C_7H_6O, aus IV in sd. konz. HCl, Ausbeute 50%. — *Bis-[p-nitrobenzylmethylenimin]* (VIII), $C_{16}H_{16}O_4N_4$, aus II + *p-Nitrobenzylbromid* in sd. wss. NH_3, aus Bzl. Nädelchen, F. 158°. *p-Nitrobenzylaminchlorhydrat*, $C_7H_9O_2N_2Cl$, aus W. Nadeln, die sich bei 256° zersetzen. *p-Nitrobenzaldehyd*, $C_7H_5O_3N$, aus VIII in sd. konz. HCl, aus W., F. 106°. — *p-Chlorbenzylmethylenimin* (IX), C_8H_8NCl, aus II + *p-Chlorbenzylchlorid*, Kp.$_{100}$ 220°. *p-Chlorbenzylaminchlorhydrat*, $C_7H_9NCl_2$, aus A., F. 250°. *p-Chlorbenzaldehyd*, aus IX; *p-Chlorbenzoesäure*, F. 236°. — *m-Methylbenzylaminchlorhydrat*, $C_8H_{12}NCl$, aus II + *m-Methylbenzylbromid* in sd. wss. NH_3 u. Zers. des erhaltenen Methylenimins mit HCl, aus W. Nadeln. *Cyclohexylmethylenimin*, $C_7H_{13}N$, aus Cyclohexylamin u. CH_2O, aus A. Prismen, F. 75°. *Benzylmethyleniminjodmethylat* (X), $C_{25}H_{30}N_3J$, aus IV u. CH_3J in Ae., als Niederschlag. VI, $C_8H_{11}N$, aus X in W. bei 70—80° (1 Std.) als *Jodhydrat*, $C_8H_{12}NJ$, unter Entw. von CH_2O u. Bldg. von IV, aus A. Nadeln, F. 164°; *p-Toluolsulfonamid*, $C_{15}H_{17}O_2NS$, F. 92 bis 93°. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 1116—18. Sept. 1947. Burnley, Municipal Coll.) Gold. 1210

James F. Kerwin, Glenn E. Ullyot, Reynold C. Fuson und **Charles L. Zirkle**, *Die Umlagerung von 1.2-Aminochloralkanen* (vgl. Fuson, Price u. Burness, C. **1946**. I. 314). *2-Diäthylamino-1-chlorpropanchlorhydrat* (I), das aus *2-Diäthylaminopropanol* (II) mit $SOCl_2$ erhalten werden kann, liefert bei der Behandlung mit verd. NaOH *1-Diäthylamino-2-chlorpropan* (III), wobei angenommen werden kann, daß sich die aus I zunächst entstehende freie Base über das cycl. Imoniumsalz **IV** zu **III** stabilisiert (vgl. auch Schultz, Robb u. Sprague, C. **1948**. II. 1294). Aus dem aus *1-Diäthylaminopropanol-(2)* (**V**) mit $SOCl_2$ erhältlichen Chlorhydrat von **III** läßt sich ohne Umlagerung die freie Base **III** in Freiheit setzen. Die ebenso gerichtete therm. Umlagerung der Chlorhydrate



vom Typ **I** wurde beim *2-Dibenzylamino-1-chlorpropanchlorhydrat* (**VI**) u. *2-Dibenzylamino-1-chlorbutanchlorhydrat* (**VII**) untersucht. So lagert sich **VI** beim Erwärmen über den F. in das höher schmelzende *1-Dibenzylamino-2-chlorpropanchlorhydrat* (**VIII**) um. Die Umsetzung der Isomeren **VI** u. **VIII** mit Dimethylamin läßt die Bldg. der beiden Isomeren, *2-Dibenzylamino-1-dimethylaminopropanchlorhydrat* (**IX**) u. *1-Dibenzylamino-2-dimethylaminopropandichlorhydrat* (**X**) zu. Obwohl die Konst. der erhaltenen Diamine nicht ermittelt wurde, kann die Konst. **X** angenommen werden. Gestützt wird die Auffassung durch die Beobachtung, daß die Hydrolyse von **VII** in Ggw. von $NaHCO_3$ zu *1-Dibenzylaminobutanol-(2)-chlorhydrat* (**XI**) führt, eine Umlagerung die über das **IV** entsprechende Äthylenimmoniumsalz **XII** führen muß. Da die Ausbeute an **XI** gering ist, kann angenommen werden, daß eine Hydrolyse ohne Umlagerung nicht ausgeschlossen ist. Die Hydrolyse von *2-Dibenzylamino-2-methyl-1-chlorpropanchlorhydrat* (**XIII**), das aus dem entsprechenden Alkohol mit $SOCl_2$ erhalten wird, bei der *1-Dibenzylamino-2-methylpropanol-(2)-chlorhydrat* (**XIV**) isoliert werden konnte, muß gleichfalls über ein Immoniumsalz vom Typ **XII** verlaufen.

Versuche: Die Aminoalkohole wurden mit Ausnahme von **II** aus den entsprechenden Alkylenoxyden mit Aminen bzw. durch Benzylieren primärer Aminoalkohole dargestellt. **II**, $C_7H_{17}ON$, durch Hydrieren von α-Diäthylaminopropionsäureäthylester in absol. A. bei 175° in Ggw. von Cu-Chromit, $Kp._{18}$ 65—66°, $n_D^{20} = 1{,}4332$, Ausbeute 63%; *p-Nitrobenzoatchlorhydrat*, $C_{14}H_{21}O_4N_2Cl$, F 154°; *Chlorhydrat*, $C_7H_{18}ONCl$, aus Aceton, F. 94—95°. **V**, $C_7H_{17}ON$, $Kp._{21}$ 59—60°, $n_D^{20} = 1{,}4265$, Ausbeute 81%; *Chlorhydrat*, $C_7H_{18}ONCl$, aus Aceton Nadeln, F. 138,5—139,5°. *1-Dibenzylaminopropanol (2)*, $C_{17}H_{21}ON$, $Kp._1$ 132—137°; *Chlorhydrat*, $C_{17}H_{22}ONCl$, aus Aceton, F. 181—183°. *2-Dibenzylaminopropanol-(1)*, $C_{17}H_{21}ON$, aus 2-Aminopropanol vom Kp. 82°, erhalten nach Blicke u. Mitarbeiter (J. Amer. chem. Soc. **67**. [1945] 206), $Kp._{1-2}$ 155—159°, Ausbeute 67%; *Chlorhydrat*, $C_{17}H_{22}ONCl$, aus A., F. 180,5—182,5°. *1-Dibenzylaminobuten-(3)-ol-(2)*, $C_{18}H_{21}ON$, aus 3.4-Epoxybutylen-(1) u. Dibenzylamin

bei 140°, Kp.$_{5-6}$ 188—196°, Ausbeute 92%; *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{22}ONCl$, aus A. + Ae., F. 157—158°. *1-Dibenzylaminobutanol-(2)*, $C_{18}H_{23}ON$, durch Hydrieren des vorst. in A. in Ggw. von Raney-Ni (3,5 at), Kp.$_6$ 188—192°; **XI**, $C_{18}H_{24}ONCl$, aus A., F. 177 bis 179°. *2-Dibenzylaminobutanol-(1)*, $C_{18}H_{23}ON$, Kp.$_1$ 157—158°, Ausbeute 68%; *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{24}ONCl$, aus A. + Ae., F. 170—171°. *2-Dibenzylamino-2-methylpropanol-(1)*, $C_{18}H_{23}ON$, aus A., F. 76—78°, Ausbeute 48%; *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{24}ONCl$, aus A. + Aceton, F. 137—138°. *1-Benzylamino-2-methylpropanol-(2)*, $C_{11}H_{17}ON$, aus Benzylamin u. Isobutylenoxyd bei 79—130° (8 Stdn.), Kp.$_3$ 113—117°, aus Hexan, F. 48,5 bis 49,5°; *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{18}ONCl$, aus A., F. 163,5—165°. *1-Dibenzylamino-2-methylpropanol-(2)*, $C_{18}H_{23}ON$, aus dem vorst., Benzylchlorid u. K_2CO_3 bei 90—100° (2 Stdn.), Kp.$_3$ 173—175°; *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{24}ONCl$, aus A. Prismen, F. 170—172,5°. — **III**-*Chlorhydrat*, $C_7H_{17}NCl_2$, aus **V** u. $SOCl_2$ in sd. Bzl., aus Essigester hygroskop. Nadeln, F. 106—107°, Ausbeute 78%; **III**-*Pikrat*, $C_{13}H_{19}O_7N_4Cl$, aus A. gelbe Nadeln, F. 125,5 bis 126°. **I**, $C_7H_{17}NCl_2$, analog aus **II**, aus Essigester + wenig absol. A. sehr hygroskop. Nadeln, F. 106—107°, Ausbeute 73%; *Pikrat*, $C_{13}H_{19}O_7N_4Cl$, aus A. gelbe Nadeln, F. 113—113,5°. **VIII**, $C_{17}H_{21}NCl_2$, analog in sd. Chlf., aus A. + Ae. u. Chlf. + Ae., F. 161—163°, Ausbeute 79%. **VI**, $C_{17}H_{21}NCl_2$, aus A. + Ae., F. 137—139°, Ausbeute 83%; Misch-F. mit **VIII**, 161,5—163°, erweicht bei 128°. *1-Dibenzylamino-2-chlorbutanchlorhydrat* (**XV**), $C_{18}H_{23}NCl_2$, aus Chlf. + Ae. u. A. + Ae., F. 149—151°, Ausbeute 67%. **VII**, $C_{18}H_{23}NCl_2$, aus A. + Ae. u. Aceton Nadeln, F. 136,5—138,5°, Ausbeute 68%; Misch-F. mit **XV** 146—148,5°, erweicht bei 128°. **XIII** $C_{18}H_{23}NCl_2$, aus A. + Ae., F. 152—154°, Ausbeute 70%. — **III**, $C_7H_{16}NCl$, aus **III**-Chlorhydrat oder **I** mit wss. NaOH u. Extrahieren mit Chlf., Kp.$_{35}$ 69—70°, $n_D^{20} = 1{,}4332$ bzw. 1,4336. **VIII**, $C_{17}H_{21}NCl_2$, aus **VI** bei 145—150° (5 Min.), aus Chlf. + Ae. Nadeln, F. 161—163°. **XV**, $C_{18}H_{23}NCl_2$, analog aus **VII**, aus A. + Ae., F. 147—149°. **X**, $C_{19}H_{28}N_2Cl_2$, aus **VI** oder **VIII** in A. mit 20%ig. wss. Dimethylamin bei Zimmertemp., Eindampfen der Lsg. im Vakuum, Extrahieren des Rückstandes mit Ae. u. Sättigen der äther. Lsg. mit HCl, aus A. + Ae., F. 190—191,5° bzw. F. 191—193°. *1-Dibenzylamino-2-dimethylaminobutandichlorhydrat*, $C_{20}H_{30}N_2Cl_2$, analog aus **VII** oder **XV**, aus A. + Ae., F. 161—163°; *Monopikrat*, $C_{26}H_{31}O_7N_5$, aus A. gelbe Prismen, F. 127—128°. — **XI**, $C_{18}H_{24}ONCl$, aus **VII** in A. mit wss. Bicarbonat bei Zimmertemp., Ansäuern mit HCl u. Eindampfen, aus A. + Ae., F. 175—176,5°. **XIV**, $C_{18}H_{24}ONCl$, analog aus **XIII**, aus A. + Ae., F. 170 bis 171°. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2961—65. Dez. 1947. Philadelphia, Pa., Smith, Kline and French Laborr. u. Urbana, Ill., Univ. Noyes Chem. Labor.) Gold. 1230

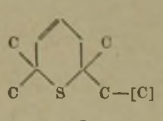
L. A. Sweet, John Controulis, E. W. Tillotson und **C. K. Banks**, *Derivate der 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure*. Im Rahmen systemat. Unterss. werden Derivv. der *3-Amino-4-β-oxyäthoxyphenylarsinsäure* (**I**) u. *3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure* (**II**) dargestellt. — *3-Biguanido-4-β-oxyäthoxyphenylarsinsäure*, $C_{10}H_{16}O_5N_5As$, aus **I** u. Dicyandiamid in sd. W. (4 Stdn.) zunächst als Dihydrat, verliert beim Erwärmen im Vakuum auf 100° das Krystallw., Ausbeute 86%. — *2-β-Oxyäthoxy-5-arsonophenylglycin*, $C_{10}H_{14}O_7NAs$, aus **I** u. Chloressigsäure in sd. verd. NaOH, nach dem Ansäuern als Monohydrat, nach dem Trocknen im Vakuum bei 100°, Ausbeute 55%. — *Dinatrium-bis-[3-carboxymethylamino-4-β-oxyäthoxy]-arsenobenzol*, $C_{20}H_{22}O_8N_2As_2Na_2$, aus dem vorst. in W. mit unterphosphoriger Säure bei 50° (2 Stdn.) u. Fällen des Na-Salzes mit A. u. Ae., nach dem Trocknen im Vakuum gelbe M.; Ausbeute 89%. — *2-β-Oxyäthoxy-5-arsonophenylglycinamid*, $C_{10}H_{15}O_6N_2As$, aus **I** u. Chloracetamid in sd. verd. NaOH zunächst als Monohydrat, nach dem Trocknen im Vakuum über P_2O_5 bei 100° Ausbeute 78%. *3-Chloracetamino-4-β-oxyäthoxyphenylarsinsäure*, $C_{10}H_{13}O_6NClAs$, aus **I** in Essigsäure u. Na-Acetat bei 10° mit Chloracetylchlorid u. Ansäuern bei 0°, nach dem Trocknen im Vakuum über P_2O_5 Ausbeute 60%. — *N-[2-β-Oxyäthoxy-5-arsonophenyl]-sulfoacetamid*, $C_{10}H_{14}O_9NSAs \cdot H_2O$, aus dem vorst. mit Na_2SO_4 in sd. verd. NaOH, nach dem Ansäuern u. Krystallisieren aus W. Ausbeute 76%. — *3-Carbamido-4-β-oxyäthoxyphenylarsinsäure*, $C_9H_{13}O_6N_2As$, aus **I** u. KCNO in verd. Essigsäure bei Zimmertemp. (24 Stdn.) u. Ansäuern, aus heißem W. Kristalle. — *3-Biguanido-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_8H_{12}O_4N_5As$, aus **II** u. Dicyandiamid, zunächst als Dihydrat, Ausbeute 78%. — *3-Carbamido-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_7H_9O_5N_2As$, aus **II** u. KCNO, Ausbeute 68%. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2258—59. Okt. 1947. Detroit, Mich., Parke, Davis & Co., Res. Labor.) Gold. 1300

Domenick Papa und **Erwin Schwenk**, *α-Aryloxy- und α-Arylthiozimtsäuren*. Die Perkin-Kondensation von *p-Oxybenzaldehyd* (**I**) mit dem Na- oder K-Salz der *Phenoxyessigsäure* (**II**) liefert *α-Phenoxy-p-oxyzimtsäure* (**III**). Unter ähnlichen Bedingungen liefern *Benzaldehyd* (**IV**) u. **I** mit *α-Phenylthioglykolsäure* (**V**) *α-Phenylmercaptozimtsäure* (**VI**) u. *α-Phenylmercapto-p-oxyzimtsäure* (**VII**) in mäßigen Ausbeuten (vgl. C.

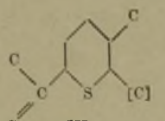
1947. 192). Die Red. von **III** u. **VII** zu den entsprechenden Propionsäuren verlief mit Na-Amalgam in sehr verd. alkal. Lsgg. in guter Ausbeute.

Versuche: **III**, $C_{15}H_{12}O_4$, aus **II** u. **I** in Ggw. von Triäthylamin in Essigsäureanhydrid bei 105—110° (55—40 Stdn.), nach Zers. mit Eis Extrahieren der Säuren mit Ae., Ausschütteln mit Soda u. Fällen mit HCl, aus wss. Methanol, F. 245—246°, Ausbeute 46%. Aus dem K-Salz der **II** u. **I** in Essigsäureanhydrid bei 150° wurden 30% **III** vom F. 240—242° erhalten. **VII**, $C_{15}H_{12}O_3S$, analog aus **V** u. **I**, aus Aceton u. W., F. 211,5—213,5°, Ausbeute 37%. Aus dem K-Salz der **V** entstanden bei 100—110°, wie für **III** beschrieben, 61% **VII** vom F. 209—211°. — *α-Phenoxy-β-[p-oxyphenyl]-propionsäure*, $C_{15}H_{14}O_4$, aus **III** in 1%ig. NaOH mit 5%ig. Na-Amalgam u. Neutralisieren mit verd. Essigsäure, aus wss. Aceton, F. 169—170°. *α-Phenylmercapto-β-[p-oxyphenyl]-propionsäure*, $C_{15}H_{14}O_3S$, analog aus **VII**, aus wss. A., F. 126—127°. — *α-Phenoxyzimtsäure*, $C_{15}H_{12}O_3$, aus dem K-Salz von **II** u. **IV** in Essigsäureanhydrid bei 105—115°, Behandeln der rohen Säure mit heißem W., aus verd. A., F. 183,8—184,5°, Rohausbeute 34%. **VI**, $C_{15}H_{12}O_2S$, analog, aus wss. A., F. 143—144°. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 3022—23. Dez. 1947. Bloomfield, N. J., Schering Corp. Chem. Res. Div.) Gold. 1540

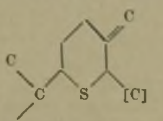
E. Harold Farmer und **F. W. Shipley**, *Die Reaktion von Schwefel und Schwefelverbindungen mit olefinischen Substanzen.* 1. Mitt. *Die Reaktion von Schwefel mit Monoolefinen und mit $\Delta^{1,5}$-Diolefinen.* Um einen Einblick in die Rk. von Olefinen mit Schwefel zu gewinnen, wird, wie bei den vergleichenden Sauerstoffrkk., die Unters. der Umsetzung von Schwefel mit Di- u. Polyolefinen mit isolierten Doppelbindungen vom Typ 1, 4, 7 u. 1, 5, 9 u. konjugierten Di- u. Polyolefinen in Angriff genommen. — Die Rk. von S mit Olefinen wird bei 100° deutlich u. verläuft bei 140°, der Vulkanisationstemp., mit übersichtlicher Geschwindigkeit. So liefert *Cyclohexen* (**I**) (vgl. auch Jones u. Reid, J. Amer. chem. Soc. **60**. [1938.] 2452 u. Meyer u. Hohenemser, Helv. chim. Acta **18**. [1935.] 1061) mit S bei 140° neben wenig Cyclohexadien u. Bzl. eine Mischung von Mono- u. Polysulfiden $R \cdot S_x \cdot R'$ ($x = 1—6$), die infolge ihrer Zersetzlichkeit nur bei Tempp. unterhalb 150° durch Molekulardest. (10^{-5} bis 10^{-5} mm) zerlegt werden konnte. Die Eigg. der Reaktionsprodd. entsprechen der Zus. $C_6H_9 \cdot S_x \cdot C_6H_{11}$ bzw. der einer Mischung von $C_6H_9 \cdot S_x \cdot C_6H_9$ u. $C_6H_{11} \cdot S_x \cdot C_6H_{11}$; die Best. des Sättigungsgrades konnte nicht in befriedigender Weise gelöst werden. Beträchtliche Mengen von *Dicyclohexylsulfid* (**II**) wurden jedoch isoliert u. charakterisiert. *1-Methylcyclohexen* (**III**) liefert mit S die analogen Verbb. der Zus. $C_7H_{11} \cdot S_x \cdot C_7H_{13}$. *Isobutylen* (**IV**) liefert neben einem Tri- u. Tetrasulfid im wesentlichen ein Disulfid, $R \cdot S_2 \cdot R'$. *Dihydromyrcen* (**V**) u. *Geraniolen* (**VI**) reagieren mit S bei 140° schlechter; $^2/_3$ der KW-stoffe wurden unverändert zurückgewommen u. das geschwefelte Prod. besteht zur Hälfte aus einem offenbar cycl. Monosulfid der Zus. $C_{10}H_{18}S$, bzw. $C_9H_{16}S$, während das zurückbleibende unstabile, hochsd. Öl aus einer Mischung von Sulfiden vom Typ $R \cdot S_x \cdot R'$ besteht. — Die aus **I**, **III** u. **IV** erhaltenen Schwefelverbb. ergaben bei der Entschwefelung die entsprechenden monomol. KW-stoffe, $R \cdot S_x \cdot R' \rightarrow RH + R'H + x\,H_2S$. Für die aus **V** u. **VI** erhaltenen cycl. Monosulfide konnte nach der Betrachtung von Bildungsmechanismus u. Infrarotabsorption die Konst. **VII** wahrscheinlich gemacht werden,



VII



VIII



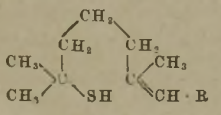
IX

doch können die als Isomerengemisch vorliegenden Prodd. Verbb. der Konst. **VIII** u. **IX** enthalten. Verbb. vom Thioepoxydtyp konnten nicht gefunden werden. — Während gesätt. Sulfide wie Di-n-propyl- u. Di-n-butylsulfid gegen Reduktionsmittel wie Na in A. oder CH_3J stabil sind, werden Dialkenylsulfide leicht unter Bldg. ungesätt. KW-stoffe u. H_2S bzw. Mercaptanen gespalten: $[CH_2 = CH–CH_2]_2S \rightarrow CH_2 = CH–CH_3 + CH_2 = CH–CH_2–SH$ oder $2\,CH_2 = CH–CH_3 + H_2S$ (H). Gemischte Alkylalkenylsulfide nehmen eine Zwischenstellung ein; sie bilden Mercaptane, aber kein H_2S. Entsprechend diesem Befund liefern die aus **V** u. **VI** erhaltenen Sulfide viel Mercaptan, aber kein H_2S, womit die angenommene Konst. **VII** bestätigt wird. *Thioepoxycyclohexan* (**X**) wird zu einer Mischung von Mercaptan u. H_2S reduziert. Alle bei der S-Olefinrk. gebildeten Polysulfide enthalten unverzweigte S-Ketten. Oberhalb 140° erleiden sie einen therm. Zerfall in H_2S, Mercaptane u. Monosulfide: $R–S–S_x–S–R' \rightarrow RSH + R'SH + x\,H_2S$, wobei der Sättigungsgrad des KW-stoffrestes im allg. verringert wird (vgl. auch Hinsberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**. [1910.] 1874).

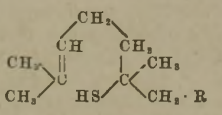
Versuche: **II**, $C_{12}H_{22}S$, aus dem neutralen Anteil des fl. Reaktionsprod. der Umsetzung von I mit S im Autoklaven (5 Stdn.) in einer teilweise ungesätt. Monosulfidmischung vom $Kp._{0,1}$ 70°; *Dicyclohexylmethylsulfoniumjodid*, $C_{13}H_{25}JS$, F. 110,5°. Ein teilweise ungesätt. Disulfid, $C_{12}H_{20}S_2$ + $C_{12}H_{22}S_2$, als Nebenprod., $Kp._{0,1}$ 106°. *Trisulfid* $C_{12}H_{20}S_3$, aus dem Destillationsrückstand bei 10^{-5} mm als dickes, schwach gelbes Öl, n_D^{18} = 1,5884, neben einem *Tetrasulfid*, $C_{12}H_{20}S_4$, viscoses gelbes Öl, n_D^{18} = 1,6130, $D.^{18}_4$ = 1,209 $[R_L]_D$ = 84,20 (ber. für $C_6H_{11}\cdot S_4\cdot C_6H_9$ 85,15) u. einem dunkleren viscosen Rückstand der Zus. $C_{12}H_{20}S_6$, aus dem ein Pentasulfid als rotes Öl nur unvollständig abgetrennt werden konnte. — *Monosulfid* $C_{14}H_{24}S$, durch Dest. des aus **III** u. S bei 140—150° im Rohr (6 Stdn.) erhaltenen fl. Reaktionsprod. bei 10^{-1} mm, neben $C_7H_{11}\cdot S_2\cdot C_7H_{13}$, $C_7H_{11}\cdot S_3\cdot C_7H_{13}$, $C_7H_{11}\cdot S_4\cdot C_7H_{13}$, die als gelbe Öle mit zunehmender Viscosität bei 10^{-15} mm getrennt werden konnten. — *Disulfid* $C_8H_{16}S_2$, aus **IV** u. S bei 140—150° im Autoklaven (14 Stdn.), $Kp._{0,5}$ 38—39°, n_D^{25} = 1,5005—1,5070 neben *Trisulfid* $C_8H_{16}S_3$, $Kp._{0,05}$ 51—60°, $n_D^{1,5}$ = 1,5407, *Tetrasulfid* $C_8H_{16}S_4$, $Kp._{0,05}$ 80—90°, einer Reihe Zwischenfraktionen u. einem viscosen Rückstand. — *Dihydromyrcenmonosulfid*, $C_{10}H_{18}S$, aus **V** u. S bei 140° (5 Stdn.) unter N_2, $Kp._{15}$ 90—92°, n_D^{17} = 1,4966; *Jodmethylat*, $C_{11}H_{21}JS$, F. 130° (Zers.), neben unbedeutenden Mengen eines Mercaptans u. einer Polysulfidmischung, die mit Methanol in 2 Polysulfidanteile getrennt werden konnte. — *Geraniumsäure*, $C_{10}H_{16}O_2$, durch Oxydation von Citral mit Ag_2O, $Kp._{0,1}$ 118—120°, n_D^{20} = 1,4880. **VI**, C_8H_{16}, aus vorst. durch Decarboxylieren bei 260° im N_2-Strom, $Kp._{15}$ 35—36°, n_D^{19} = 1,4410. *Monosulfid* $C_8H_{16}S$, aus **VI** mit S bei 140° (5 Stdn.), $Kp._{12}$ 65,5—66°; *Jodmethylat*, $C_{10}H_{19}JS$, aus A. + Ae. Prismen, F. 120°. — Die Entschwefelung der Sulfide erfolgte mit Raney-Ni in sd. Cyclohexan u. liefert I, **III**, **IV**, **V** bzw. **VI** zurück. — *3-Bromcyclohexen* (**XI**), C_6H_9Br, aus I mit N-Bromsuccinimid in sd. CCl_4 in Ggw. von Benzoylperoxyd, $Kp._{15}$ 60—61°, n_D^{22} = 1,5395. *3.3'-Dicyclohexenylsulfid*, $C_{12}H_{18}S$, aus **XI** mit Na_2S in A. bei 100° im Rohr (4 Stdn.), Kp. 81 bis 82°, n_D^{25} = 1,5506; liefert mit CH_3J *Trimethylsulfoniumjodid* (**XII**), C_3H_9JS, F. 204 bis 207° (Zers.). *Cyclohexylcyclohexenylsulfid*, $C_{12}H_{20}S$, aus dem Pb-Salz von Cyclohexylmercaptan (vgl. Cunneen, J. chem. Soc. [London] **1947**, 134) u. **XI** in sd. A., $Kp._{0,1}$ 69—70°, n_D^{18} = 1,5317. *Propylallylsulfid*, $C_6H_{12}S$, aus dem Pb-Salz von n-Propylmercaptan u. Allylbromid in sd. A., $Kp._{755}$ 138—140°. *1-Chlor-2-thiocyancyclohexan*, $C_7H_9NCl_1S$, aus Cyclohexen u. Bleirhodanid in CCl_4 mit Phenyljodidchlorid, $Kp._{0,1}$ 90—92°, $n_D^{18,5}$ = 1,5284, $[R_L]_D$ = 44,85. *Cyclohexenthioepoxyd*, $C_6H_{10}S$, aus vorst. mit Na_2S in sd. A. durch Extrahieren des mit W. gefällten Reaktionsprod. mit Ae., $Kp._{15}$ 56—57°, n_D^{18} = 1,5350; liefert mit CH_3J gleichfalls **XII**. *Diäthyltetrasulfid*, $C_4H_{10}S_4$, aus Jodäthyl mit Na_2S_4 in sd. absol. A., gelbes Öl $Kp._{0,1}$ 43—45°, n_D^{19} = 1,6105. — Einzelheiten über die Ergebnisse der vergleichenden Infrarotabsorptionsmessungen der geschwefelten Olefine u. der synth. Sulfide vgl. Original. — Die Abspaltung des Polysulfidschwefels mittels NaOH u. mittels Na_2SO_3 sowie die therm. Zers. der Polysulfide wird beschrieben. (J. chem. Soc. [London] **1947**, 1519—32. November. Welwyn Garden City, Herts., The Brit. Rubber Producers Res. Assoc.) Gold. 1840

Ralph F. Naylor, *Die Reaktion von Schwefel und Schwefelverbindungen mit olefinischen Substanzen.* 2. Mitt. *Der Mechanismus der Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Monoolefinen, Diisoprenen und Kautschuk.* (1. vgl. vorst. Ref.) Schwefelwasserstoff vereinigt sich mit Olefinen in n. Additionsrk. unter Bldg. von Mercaptanen u. Sulfiden; die Additionsrk. kann durch Zugabe von S (vgl. Jones u. Reid, J. Amer. chem. Soc. **60**, [1938.] 2452) oder Metallsulfiden katalysiert werden. Bei der Bestrahlung mit UV-Licht nimmt sie einen anormalen Verlauf (vgl. auch Vaughan u. Rust, J. org. Chemistry **7**, [1942.] 472), wenn nicht unter Druck gearbeitet wird. So liefert *1-Methylcyclohexen* (**I**) mit H_2S unter UV-Bestrahlung *1-Methylcyclohexan-2-thiol* (**II**) u. *2-Methylcyclohexylsulfid* (**III**). *Cyclohexen* (**IV**) reagiert mit H_2S bei 140° in Ggw. von S im wesentlichen unter Bldg. von *Dicyclohexylsulfid* (**V**) neben weniger *Cyclohexylmercaptan* (**VI**) u. *Dicyclohexyldisulfid* (**VII**); *Isobutylen* (**VIII**) verhält sich analog. Die S-katalysierte Addition von H_2S an *Dihydromyrcen* (**IX**) liefert eine Sulfidmischung, bestehend aus den Isomeren **X**, **XI** u. **XII**, deren Konst. nicht einwandfrei sichergestellt werden konnte. Auf Grund der Infrarotabsorption kann für die Additionsverb. die Formel eines *2.2.6-Trimethyl-6-äthyltetrahydrothiopyran* (**XII**) wahrscheinlich gemacht werden (vgl. auch C. **1948**. II. 601). *Geraniolen* (**XIII**) liefert mit H_2S ein Isomerengemisch von **XIV**, **XV** u. **XVI**. Bei der durch Aluminiumsulfid katalysierten Addition von H_2S an reines **IX** entsteht außer den für **IX** beschriebenen Prodd. noch *2.6-Dimercapto-2.6-dimethyloctan* (**XVII**). Die Abtrennung der Mercaptane aus der Mischung mit Tetrahydropyran konnte mit Cupributylphthalat durchgeführt werden (vgl. Turk u. Reid, C. **1946**. I. 375). Die anormale Addition von H_2S an **IX** in fl. Phase in Ggw. von Aceton unter UV-Bestrahlung lieferte die Mercaptane **XVIII** u. **XIX** zusammen mit

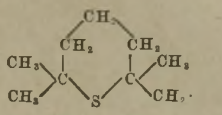
2.3-Dimethyl-6-isopropyltetrahydropyran (**XX**); in geringer Ausbeute entstanden *3.7-Dimercapto-2.6-dimethyloctan* (**XXI**) u. ein durch Verdoppelung von **XVIII** entstandenes Sulfid (**XXII**). — Die Umsetzung von H_2S mit Kautschuk in benzol. Lsg. nach Art der anormalen Addition unter UV-Bestrahlung lieferte unter maximaler Absättigung von 48% der Doppelbindungen Monosulfide. Die Ggw. oder Abwesenheit von S, FeS oder Fe_2O_3 im Stahlautoklaven ergab S-Verbb. vom gleichen Typ, wie sie beim **IV** u. **VIII** gefunden wurden.



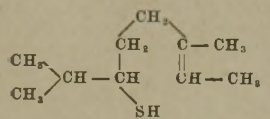
X: R = CH_3
XIV: R = H



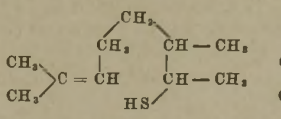
XI: R = CH_3
XV: R = H



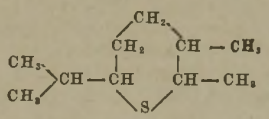
XII. R = CR_2
XVI: R = H



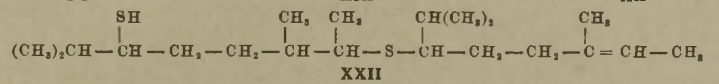
XVIII



XIX



XX



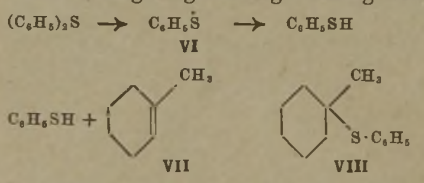
XXII

V e r s u c h e: **II**, $C_7H_{14}S$, durch Bestrahlen von **I**, fl. H_2S u. wenig Aceton im Rohr bei 0° mit UV-Licht, aus dem alkal. Extrakt Kp.$_{14}$ 56°, erstarrt bei 0°. **III**, $C_{14}H_{26}S$, aus dem neutralen Anteil, Kp.$_{0,1}$ 106°, enthält etwas Disulfid, $C_{14}H_{26}S_2$; Ausbeute gering. — *tert.-Butylmercaptan*, $C_4H_{10}S$, aus **VIII** u. fl. H_2S in Ggw. oder Abwesenheit von S im Autoklaven bei 140° (14 Stdn.), Kp. 63°, n_D^{18} = 1,4212; *Mercurisalz*, $C_8H_{18}S_2Hg$, F. 159—160°. *Ditert.-butylsulfid*, $C_8H_{18}S$, Kp.$_{16}$ 51°, n_D^{11} = 1,4511 u. *Di-tert.-butyldisulfid*, $C_8H_{18}S_2$, Kp.$_{16}$ 79—80°, n_D^{27} = 1,4928 als Nebenprodukt. — **V**, $C_{12}H_{22}S$, aus **IV** mit fl. H_2S u. S bei 150° (24 Stdn.), Kp.$_{0,2}$ 74°, $n_D^{18,5}$ = 1,5162; *Jodmethylat*, $C_{13}H_{25}JS$, aus Ae. + A. Krystalle, F. 110—111°. **VII**, $C_{12}H_{22}S_2$, als Nebenprod., schwach gelbe Fl., Kp.$_{0,2}$ 110—112°, $n_D^{18,5}$ = 1,5557. **VI**, $C_6H_{12}S$, als in Alkalien lösl. Anteil, Kp.$_{12}$ 41°, n_D^{11} = 1,4988; *Mercurisalz*, $C_{12}H_{22}S_2Hg$, aus A. Krystalle, F. 71°. — **IX**, $C_{10}H_{18}$, durch Red. von Lorbeeröl nach Semmler u. Mayer (Ber. dtsch. chem. Ges. **44**. [1911.] 2010) mit Na u. A., Kp.$_{16}$ 60°, n_D^{17} = 1,4542. **X**, **XI** u. **XII**, $C_{10}H_{20}S$, als Mischung aus **IX**, fl. H_2S u. S bei 130° oder 160° im Autoklaven (20 Stdn.), Kp.$_9$ 83°, n_D^{17} = 1,4858; hieraus ein *Jodmethylat*, $C_{11}H_{23}JS$, gelbe Krystalle, F. 126—127° (Zers.). *Disulfid* $C_{10}H_{20}S_2$, als Nebenprod., Kp.$_1$ 70°, $n_D^{15,5}$ = 1,5202. **XIII**, C_9H_{16}, durch Dicarboxylieren von Geraniumsäure, erhalten aus Citral mit Ag_2O bei 260—270°, Kp., 36°, n_D^{18} = 1,4408. **XIV**, **XV** u. **XVI**, $C_9H_{18}S$, als Mischung aus **XIII**, H_2S u. S bei 150°, Kp.$_{16}$ 87°, n_D^{18} = 1,4812; *Jodmethylat*, Öl. *Disulfid* $C_9H_{18}S_2$, als Nebenprod., Kp.$_1$ 75°, n_D^{18} = 1,5100, neben unverändertem **XIII**. $C_9H_{18}S$, als Isomerengemisch aus wiedergewonnenem **XIII** mit H_2S, Aluminiumsulfid u. Hydrochinon bei 150° im Autoklaven unter Luftabschluß u. Waschen der äther. Lsg. des Reaktionsprod. mit Alkali, Kp.$_{11}$ 69—71°, bis Kp.$_{11}$ 80—81°, n_D^{18} = 1,4729—1,4778, neben einer Mischung von C_9H_{17}·*S*·$C_9H_{18}SH$, $C_{18}H_{36}S_2$ u. C_9H_{17}·*S*·C_9H_{17}, $C_{18}H_{34}S$, Kp.$_{0,5}$ 117—122°, n_D^{19} = 1,4988. *2.2.6.6-Tetramethyltetrahydropyran* (**XVI**), $C_9H_{18}S$, aus dem $C_9H_{18}S$-Isomerengemisch in n-Propylalkohol mit einer 0,2 n Lsg. von Cupributylphthalat in n-Propylalkohol + wenig Essigsäure, Verdünnen mit W. u. Extrahieren mit Chlf., Kp.$_{11}$ 64—66°, n_D^{18} = 1,4732; liefert mit CH_3J (100°) *Trimethylsulfoniumjodid*, C_3H_9SJ, aus Methanol u. A. Krystalle, zers. sich bei ca. 200°. *2.6-Dimethyloctadien-2.6* (**XXIII**), $C_{10}H_{18}$, durch Red. der $CaCl_2$-Verb. von Geraniol mit Na in fl. NH_3, Kp.$_{14}$ 56°, n_D^{17} = 1,4517. $C_{10}H_{20}S$-Isomerengemisch aus dem vorst. mit H_2S u. S bei 140—150° (22 Stdn.), nach der Extraktion mit Alkali, Kp.$_{18}$ 92—94°, n_D^{20} = 1,4842, enthaltend 11% $C_{10}H_{19}SH$. — **XII**, $C_{10}H_{20}S$, aus **XXIII** mit H_2S in Ggw. von Aluminiumsulfid bei 150—165° (23 Stdn.), Extrahieren mit 10%ig. NaOH u. Trennen der Monosulfidmischung mit Cupributylphthalat wie für **XVI** beschrieben, Kp.$_{10}$ 84°, Kp.$_{11}$ 80—83°, n_D^{20} = 1,4792, n_D^{14} = 1,4806, neben 27% 2(oder 6)-*Mercapto-2.6-dimethyloctan*-6(oder 2) (**X** oder **XI**). **XVII**, $C_{10}H_{22}S_2$, aus dem alkal. Extrakt, Kp.$_9$ 110°, n_D^{18} = 1,4971. **XX**, $C_{10}H_{20}S$, durch Bestrahlen von **XXIII**, H_2S u. Aceton im evakuierten Rohr bei 15° (4 Stdn.) u. Waschen des Reaktionsprod. mit wss. Alkali, Kp.$_1$ 46°, n_D^{15} = 1,4831, neben 56% durch Cupri-

butylphthalat abgetrenntem 3(oder 7)-*Mercapto-2.6-dimethylocten-6*(oder 3) (**XVIII** u. **XIX**). **XXI**, $C_{10}H_{22}S_2$, aus dem alkal. Extrakt, $Kp._{11}$ 132°, $n_D^{17} = 1{,}5025$. *5-Mercapto-1.2.6-trimethylheptyl-4-methyl-1-isopropylhexen-(4)-ylsulfid* (? **XXII**) als weitere Fraktion $Kp._{0,1}$ 147°, $n_D^{15,5} = 1{,}4990$. — Die quantitative Verfolgung der Umsetzung von Kautschuk mit H_2S unter den bei monomol. Olefinen beschriebenen Bedingungen wird mitgeteilt (2 Tabb. vgl. Original). (J. chem. Soc. [London] **1947**. 1532—39. November.) Gold. 1840

George F. Bloomfield, *Die Reaktion von Schwefel und Schwefelverbindungen mit olefinischen Substanzen.* 3. Mitt. *Die Reaktion von Schwefel mit Squalen.* (2. vgl. vorst. Ref.) *Squalen* (**I**), $H\text{-}[CH_2\cdot C(CH_3) = CH\cdot CH_2]_3[CH_2\cdot CH = C(CH_3)\cdot CH_2]_3\text{-}H$ u. S liefern unter N_2 bei 140° (3 Stdn.), ähnlich wie für Dihydromyrcen beschrieben (vgl. zweitvorst. Ref) ein Prod., das durch Molekulardest. nach Farmer u. Sutton (J. Soc. chem. Ind. **65**. [1946.] 164) bei 100° u. 140° getrennt werden konnte. $C_{30}H_{50}S$ (29%) + $C_{30}H_{50}$ (71%), $n_D^{17} = 1{,}5031$, selektive Absorption bei 2800 A. $C_{60}H_{100}S_6$, als rotbrauner viscoser Rückstand; 9% Schwefel können mit 1%ig 0g. Na_2SO_3 entzogen werden. Mercaptane wurden nicht gefunden. — In Ggw. von Zn-Seifen (ZnO + Stearinsäure) u. Mercaptobenzthiazol erhöht sich die Sulfidausbeute; durch Molekulardest. entsteht eine Mischung von $C_{30}H_{50}S$ (73%) + $C_{30}H_{50}$ (27%), $n_D^{19} = 1{,}5109$. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 1546—47. Nov.) Gold. 1840

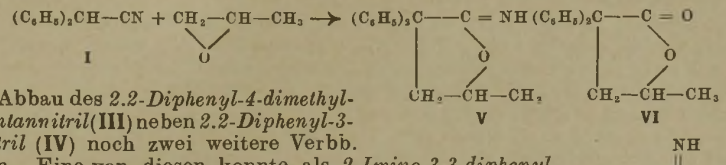
George F. Bloomfield, *Die Reaktion von Schwefel und Schwefelverbindungen mit olefinischen Substanzen.* 4. Mitt. *Die thermische Zersetzung organischer Polysulfide und ihr Beitrag zur Schwefel-Olefin-Reaktion.* (3. vgl. vorst. Ref.) Während die im drittvorst. Ref. beschriebenen gesätt. Tetrasulfide, für deren Konst. eine unverzweigte S-Kette angenommen wurde, bei 120° destillierbare Verbb. darstellen, erleiden sie bei 140—150° Disproportionierung unter Bldg. niedrigerer u. höherer Polysulfide. Bei der Umsetzung von Polysulfiden, $R\cdot S_x\cdot R'$, mit einem Olefin bei 140—180° tritt doppelte Umsetzung ein, wobei das Polysulfid z. T. die Rolle des S übernimmt. So liefert z. B. *Diäthyltetrasulfid* (**I**) mit *Cyclohexen* (**II**) eine komplex zusammengesetzte Mischung, aus der *Cyclohexyläthylsulfid* (**III**) isoliert werden konnte; Epoxyde konnten nicht u. Mercaptane nur in geringen Mengen nachgewiesen werden. Bei der Umsetzung von aus **II** u. S erhaltenen ungesätt. Polysulfiden mit **II** ergaben sich Polysulfide mit kürzeren S-Ketten. — Für den Mechanismus kann angenommen werden, daß die S–S-Bindung zunächst therm. gespalten wird; in Abwesenheit reaktionsfähiger Verbb. tritt dann Wiedervereinigung oder Disproportionierung ein, während in Ggw. von Olefinen die therm. Spaltprodd. mit diesen in Rk. treten. Gleichzeitig entsteht durch Kettenverkürzung S in reaktionsfähiger Form. So ist z. B. das aus *Dihydromyrcen* (**IV**) u. S erhältliche Sulfid (vgl. drittvorst. Ref.) mit dem aus **IV** u. einem Polysulfid gewonnenen Sulfid identisch. Dialkyltetrasulfide reagieren leicht mit Kautschuk unter Bldg. lösl. Prod., die 2—3% S als Polysulfidfragmente enthalten. *Di-p-chlorphenyltetrasulfid* (**V**) liefert Kautschukpräpp. die außerdem noch gebundenes Cl enthalten (vgl. auch Throdahl u. Beavers, Rubber Chem. Technol. **18**. [1945.] 110). Die Annahme, daß sich ein Disulfid zusammen mit S bei der therm. Rk. mit Olefinen wie ein Polysulfid verhält, konnte nicht bestätigt werden. — Die Umsetzung von *Diphenyltetrasulfid* (**VI**) mit *1-Methylcyclohexen* (**VII**) ergab als Hauptreaktionsprod. *1-Methylphenylcyclohexylsulfid* (**VIII**) (*Sulfon*, F. 76°). Für die Bldg. von **VIII** wird das intermediäre Auftreten von Thiophenol nach obenst. Mechanismus angenommen.



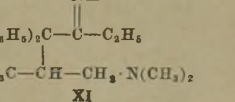
Versuche: **I**, $C_4H_{10}S_4$, aus Äthylmercaptan u. Schwefelchlorür in CS_2 nach Bezzi (Gazz. chim. ital. **65**. [1935.] 693), $Kp._{0,1}$ 58—60°, $n_D^{20} = 1{,}6172$; aus Jodäthyl u. Na_2S_4, $Kp._{0,01}$ 45°, $n_D^{19} = 1{,}610$. *Di-n-butyltetrasulfid*, $C_8H_{18}S_4$, gereinigt durch Molekulardest. bei 56°, $n_D^{20} = 1{,}5772$. *Diisoamyltetrasulfid* (**IX**), $C_{10}H_{22}S_4$, $n_D^{20} = 1{,}5542$. *Dicyclohexyltetrasulfid* (**X**), $C_{12}H_{22}S_4$, $n_D^{20} = 1{,}6050$. **VI**, $C_{12}H_{10}S_4$, $n_D^{20} > 1{,}7$. **V**, $C_{12}H_8Cl_2S_4$, aus PAe., F. 57°. — *Dicyclohexylhexasulfid*, $C_{12}H_{22}S_6$, aus **X** in Cyclohexan bei 140° (4 Stdr.) unter Luftausschluß, $n_D^{20} = 1{,}664$, neben einem Prod. mit niedrigerem S-Gehalt vom $n_D^{20} = 1{,}5816$ u. unverändertem Ausgangsmaterial vom $n_D^{20} = 1{,}6032$. — **III**, aus **I** u. **II** bei 140° unter Luftausschluß in einem komplex zusammengesetzten Reaktionsprod. vom $Kp._{0,17}$ 35—75°, das in 4 Fraktionen getrennt werden konnte, $n_D^{17} = 1{,}5304$—$1{,}5970$; *Cyclohexyläthylsulfon*, $C_8H_{16}O_2S$, F. 34°. — *Cyclohexylisoamylsulfid*, $C_{11}H_{22}S$, analog aus **IX** u. **II** bei 180° (4 Stdn.), $Kp._{0,1}$ 58—60°, $n_D^{20} = 1{,}4860$, neben 3 weiteren Fraktionen u. einer Mercaptanfraktion; *Cyclohexyliso-*

amylsulfon, $C_{11}H_{22}O_2S$, F. 57°. Als Nebenprod. konnte eine Disulfidfraktion als gelbes Öl, $n_D^{20} = 1{,}5458$, isoliert werden. Bei 140° entstanden aus **IX** u. **II** ferner eine Mischung aus Cyclohexylisoamylpolysulfid u. Cyclohexenylisoamylpolysulfid, $C_5H_{11}S_{4,6}C_6H_{10,2}$, $n_D^{20} = 1{,}5958$, $C_5H_{11}S_{2,5}C_6H_{10,5}$, $n_D^{20} = 1{,}5358$ u. $C_5H_{11}S_{2,3}C_6H_{10}$, $n_D^{20} = 1{,}6162$. — *Dicyclohexylsulfid*, $C_{12}H_{22}S$, aus **X** u. **II** bei 180°; *Dicyclohexylsulfon*, $C_{12}H_{22}O_2S$, F. 132,5°, Ausbeute 80%. Daneben ein ungesätt. Disulfid (?), Kp.$_{0,01}$ > 100°, $n_D^{20} = 1{,}5792$. — *p-Chlorphenylcyclohexylsulfid*, $C_{12}H_{15}ClS$, als undestillierbarer Rückstand aus dem Reaktionsprod. von **V** u. **II**, F. 25°; *p-Chlorphenylcyclohexylsulfon*, $C_{12}H_{15}O_2ClS$, F. 68 bis 69°; daneben 24,6% $C_{12}H_{15}ClS$ + 73,4% $C_{12}H_{22}S$, Kp.$_{0,001}$ 80—85°, $n_D^{20} = 1{,}5342$, 50,5% $C_{12}H_{15}ClS$ + 49,5% $C_{12}H_{22}S$, Kp.$_{0,001}$ 85—92°, $n_D^{20} = 1{,}5541$ u. $C_{12}H_{15}ClS$ + 10,8% $C_{12}H_{22}S$, Kp.$_{0,001}$ 92—96°, $n_D^{20} = 1{,}5762$. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 1547 bis 1551. Nov.) Gold. 1840

Everett M. Schultz, Charles M, Robb und **James M. Sprague**, *Die Reaktion von 1-Dimethylamino-2-chlorpropan mit Diphenylacetonitril. Die Struktur von Amidon.* Zu der vorläufigen Mitt. (vgl. C. **1948**. II. 1294) über die Umsetzung von *Diphenylacetonitril* (**I**) mit *1-Dimethylamino-2-chlorpropan* (**II**) u. die Eigg. der erhaltenen Reaktionsprodd., für die jetzt experimentelle Ergebnisse mitgeteilt werden, ist hinzuzufügen,



daß der Abbau des *2.2-Diphenyl-4-dimethylaminopentannitril* (**III**) neben *2.2-Diphenyl-3-pentennitril* (**IV**) noch zwei weitere Verbb. entstehen. Eine von diesen konnte als *2-Imino-3.3-diphenyl-5-methyltetrahydrofuran* (**V**) identifiziert werden. Es konnte durch Mineralsäuren unter Bldg. von *α.α-Diphenyl-γ-valerolacton* (**VI**) hydrolysiert werden. Seine Konst. ergab sich durch eine Synth. aus **I** u. Propylenoxyd. — Für die Darst. des **I** wird eine Vorschrift mitgeteilt (vgl. Hoch, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **197**. [1933.] 770).



Versuche: **I**, $C_{14}H_{11}N$, durch Bromieren von Benzylcyanid mit 1,1 Mol Brom bei 105—110°, Ausblasen des Bromierungsprodd. mit N_2, Verdünnen mit Bzl. u. Vereinigen der benzol. Lsg. des rohen *α-Brom-α-phenylacetonitrils* mit sd. Mischung von Bzl. u. 1 Mol $AlCl_3$ u. Zers. mit Eis u. HCl, Kp.$_{1-2}$ 122—125°, aus Isopropanol, F. 97 bis 100°, Ausbeute 50—51%. — **II**, $C_5H_{12}NCl$, aus 1-Dimethylamino-2-propanol vom Kp. 120—125° mit $SOCl_2$ in Bzl., Kp.$_{100-110}$ 62—63°, $n_D^{20} = 1{,}4250$; *Chlorhydrat*, $C_5H_{13}NCl_2$, F. 185—186°. **III**, $C_{19}H_{22}N_2$, aus einer Lsg. von **I** in sd. Xylol mit **II** in Ggw. von tert.-Kaliumbutylat, Abdest. des Butanols, Extrahieren der mit W. versetzten Reaktionsmischung mit Ae., Ausschütteln der äther. Lsg. mit verd. HCl u. Aufnehmen der in Freiheit gesetzten Amine in Ae. u. Waschen der in 92%ig. Ausbeute erhaltenen halbfesten Aminmischung (mit $NaNH_2$ entstanden 79%) mit kaltem Hexan, aus Bzn., F. 90—91°; *Pikrat*, $C_{25}H_{25}O_7N_5$, aus absol. A. gelbe Nadeln, F. 145—146°; *Jodmethylat*, $C_{20}H_{25}N_2J$, aus Methanol, F. 216—217°, Ausbeute 82%. *2.2-Diphenyl-3-methyl-4-dimethylaminobutannitril* (**VII**), $C_{19}H_{22}N_2$, aus den Hexanlsgg. der III-Darst., Kp.$_{1-2}$ 162—165°, über das Pikrat gereinigt, aus Bzn., F. 66—67°; *Pikrat*, $C_{25}H_{25}O_7N_5$, aus A., F. 204—205°; *Jodmethylat*, $C_{20}H_{25}N_2J \cdot C_2H_5OH$, aus A., F. 231—232°, sintert bei 150 bis 160°. — **V**, $C_{17}H_{17}ON$, durch Erwärmen des Jodmethylats von **III** mit frisch gefälltem Ag_2O in W. bei 90° u. Behandeln des Verdampfungsrückstandes mit KOH bei 100°, später bei 135—145°, aus dem in Ae. gelösten Reaktionsprod. durch Ausschütteln mit HCl, nach dem Fällen mit verd. NaOH, aus Hexan + Bzn. (2:1), F. 114—115°. *2.2-Diphenyl-3-pentensäureamid* (**VIII**), $C_{17}H_{17}ON$, aus dem Verdampfungsrückstand der äther. Lsg. durch Waschen mit Hexan, aus absol. A., F. 157—158°. **IV**, $C_{17}H_{15}N$, aus der Hexanlsg., Kp.$_{0,5-1}$ 127—131°, $n_D^{23,5} = 1{,}5750$. *2.2-Diphenyl-n-amylamin*, $C_{17}H_{21}N$, durch Hydrieren von **IV** in Methanol in Ggw. von Raney-Ni bei 140—145°, Kp.$_{1,5-2,5}$ 137—144°, $n_D^{20} = 1{,}5753$, $n_D^{22,5} = 1{,}5749$, oder in 75%ig. Ausbeute aus *2.2-Diphenylpentannitril* (**IX**), Kp.$_1$ 123—125°, $n_D^{20} = 1{,}5750$; *1-[(2.2-Diphenyl)-n-amyl]-3-phenylthioharnstoff*, $C_{24}H_{26}N_2S$, aus absol. A., F. 179—180°; *N-[2'.2'-Diphenyl-n-amyl]-benzamid*, $C_{24}H_{25}ON$, aus A., F. 146—147°. *2.2-Diphenyl-3-methylbutennitril*, $C_{17}H_{15}N$, aus dem Jodmethylat von **VII**, wie für das von **III** beschrieben, Kp.$_{1,5}$ 132 bis 134°, aus Bzn., F. 63—64°. *2.2-Diphenyl-3-methyl-n-butylamin*, $C_{17}H_{21}N$, aus dem vorst. oder in 44%ig. Ausbeute aus *2.2-Diphenyl-3-methylbutannitril* (**X**) vom F. 46 bis 47° durch Hydrieren, Kp.$_2$ 144—145°, $n_D^{20} = 1{,}5830$ bzw. Kp.$_1$ 123—125°, $n_D^{20} =$

1,5825; *1-[(2'.2'-Diphenyl-3'-methyl)-n-butyl]-3-phenylthioharnstoff*, $C_{24}H_{26}N_2S$, aus absol. A. Nadeln, F. 157—158°; *1-[(2'.2'-Diphenyl-3'-methyl)-n-butyl]-äthylharnstoff*, $C_{20}M_{26}ON_2$, aus Aceton u. Bzl., F. 183—184°. **IX**, $C_{17}H_{17}N$, durch Kondensation von **I** mit n-Propyljodid in sd. Xylol in Ggw. von tert.-Kaliumbutylat, $Kp._1$ 125—127°, $n_D^{23} = 1{,}5623$, Ausbeute 88%. **X**, $C_{17}H_{17}N$, analog aus **I** u. Isopropyljodid, $Kp._1$ 120—122°, aus Methanol, F. 46—47°; liefert bei der Hydrierung beträchtliche Mengen eines dimorphen Nitrils, F. 46—47° u. 58—59°. *2.2-Diphenyl-4-pentennitril*, $C_{17}H_{15}N$, aus **I** u. Allylbromid, $Kp._{1,5}$ 129—131°, $n_D^{20} = 1{,}5744$, Ausbeute 72%. **V**, $C_{17}H_{17}ON$, aus **I** u. Propylenoxyd in tert.-Butanol in Ggw. von Kaliumbutylat bei 40—45°, später 55—60° aus Hexan + Bzl. (7:3), F. 114—115°. **VI**, $C_{17}H_{16}O_2$, aus **V** mit verd. HCl auf dem Wasserbad, aus Hexan Nadeln, F. 111—112°; fällt unverändert aus heißen alkal. Lsgg. beim Ansäuern. *Ketimin* **XI** aus **VII** mit C_2H_5MgBr als schwach gelbe viscose M.; *Dipikrat*, $C_{33}H_{34}O_{14}N_8$, F. 135—136°; *Dichlorhydrat*, $C_{21}H_{30}N_2Cl_2$, aus Isopropanol F. 194 bis 196°. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2454—59. Okt. 1947. Glenolden, Pa., Sharp & Dohne, Inc., Medical Res. Div., Dep. of Organ. Chem.) Gold. 2450

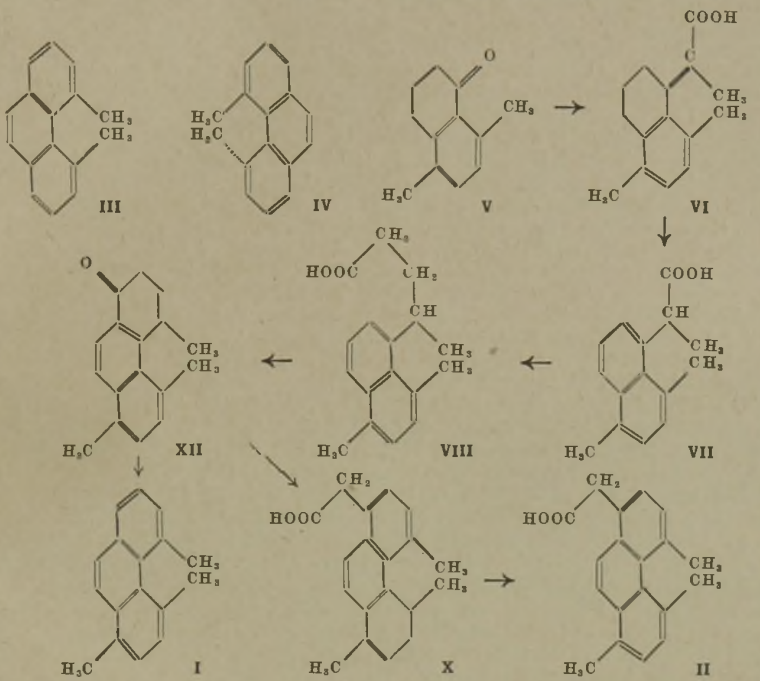
Nelson R. Easton, John H. Gardner und **Joseph R. Stevens**, *Eine neue Synthese und die Bestätigung der Struktur von Amidon* (vgl. C. **1949**. I. 1111). Diphenylacetonitril liefert bei der Kondensation mit Propylenoxyd in Ggw. von $NaNH_2$ *3.3-Diphenyl-5-methyltetrahydro-2-furanimin* (**I**), das mit PBr_3 in *4-Brom-2.2-diphenylpentannitril* (**II**) übergeht; analog konnte *4-Chlor-2.2-diphenylpentannitril* (**III**) erhalten werden. **II** u. **III** lassen sich mit Dimethylamin zu *4-Dimethylamino-2.2-diphenylpentannitril* (**IV**) umsetzen, aus dem mit C_2H_5MgBr *Amidon* (**V**) in der üblichen Weise dargestellt werden kann. Neben dem in geringer Ausbeute gebildeten **IV** entstanden in der Hauptmenge *2.2-Diphenylpenten-(3 u. -4)-nitril* (**VI** u. **VII**). Die Mischung von **VI** u. **VII** wurde ebenfalls bei der erschöpfenden Methylierung von **III** erhalten. Ihre Hydrolyse lieferte *2.2-Diphenyl-4-oxypentansäurelacton* (**VIII**), das auch beim längeren Stehen wss. Lsgg. von **I**-Chlorhydrat gewonnen wurde.

Versuche: **I**-*Chlorhydrat*, $C_{17}H_{18}ONCl$, aus einer bei 40—45° in Bzl. erhaltenen Mischung von Diphenylacetonitril u. $NaNH_2$ mit Propylenoxyd bei 20—25° u. späterem Kochen (15 Min.); nach dem Zers. mit W. u. Behandeln der getrockneten benzol. Lsg. mit absol. alkohol. HCl u. absol. Ae. als Nd., F. 220—222° (Zers.)., Ausbeute 80%. **I**, $C_{17}H_{17}ON$, aus Methylcyclohexan, F. 115—116°. — **II**, $C_{17}H_{16}NBr$, aus **I** in sd. PBr_3, Verdünnen des Reaktionsprod. mit Bzl. u. Waschen mit W., F. 41—42°. **III**, $C_{17}H_{16}NCl$, aus **I** mit PCl_3 u. $POCl_3$ im Rohr bei 175° (3 Stdn.), aus PAe., F. 53—55°. **IV**, $C_{19}H_{22}N_2$, aus **II** u. Dimethylamin in A. im Rohr bei 94° (14 Stdn.) oder aus **III** analog bei 115°, Extrahieren des mit wss. HCl versetzten Verdampfungsrückstandes mit Ae. u. Extrahieren des alkal. gestellten wss. Anteils mit Ae., F. 89—91°. **VI** u./oder **VII**, $C_{17}H_{15}N$, aus dem äther. Extrakt des HCl-sauren Reaktionsprod., $Kp._2$ 133—136°, $n_D^{22,4} = 1{,}5748$, $n_F^{22,4} - n_C^{22,4} = 0{,}0286$; **VII**, $Kp._2$ 134—136°, $n_D^{22,4} = 1{,}5747$, $n_F^{22,4} - n_C^{22,4} = 0{,}0183$. **V**, aus **IV** in 85%ig. Ausbeute. — **VIII**, $C_{17}H_{16}O_2$, durch Hydrolyse des durch Zers. von **IV**-Methyljodid in der üblichen Weise erhaltenen Prod. oder aus **VII** mit 90%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbad oder aus **I**-Chlorhydrat in W. bei Zimmertemp., bei längerem Stehen als Nd., aus Methylcyclohexan, F. 112—113°. **VII**, $C_{17}H_{15}N$, aus einer aus Diphenylacetonitril u. $NaNH_2$ in Bzl. bei 40—45° erhaltenen Mischung mit Allylchlorid bei 20—25° u. späterem Kochen, $Kp._2$ 134—136°, Ausbeute 76%. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2941—42. Dez. 1947. Phillipsburg, N. J., J. T. Baker Chem. Co., Res. Labor.) Gold. 2450

J. S. H. Davies und **D. S. Morris**, *Derivate des Indens und der Buttersäure. 6-Methoxy-2-p-methoxyphenylinden*, $C_{17}H_{16}O_2$, durch Hydrieren von 6-Methoxy-2-p-methoxyphenylindanon in A. in Ggw. von Raney-Ni, nach dem Erwärmen des Verdampfungsrückstandes mit wenig H_2SO_4 auf dem Wasserbad u. Extrahieren mit Bzl. Nadeln, aus A., F. 194°. *6-Methoxy-2.3-di-p-methoxyphenylinden*, $C_{24}H_{22}O_3$, aus dem vorst. in sd. Toluol mit p-Anisylmagnesiumbromid in Ae., Zers. u. Chromatographieren des Reaktionsprod. in PAe. + Bzl. (1:1) über Al_2O_3, Nadeln, F. 129—130°. — *β-Oxy-α.β-diphenylbuttersäure* (**I**), $C_{16}H_{16}O_3$, aus α.β-Diphenylacetessigester, erhalten nach Conant u. Blatt (J. Amer. chem. Soc. **51**. [1929.] 1227) durch Hydrieren in A. bei 50—60° in Ggw. von Raney-Ni u. Verseifen des erhaltenen Esters mit wss. alkohol. KOH, aus wss. Methanol Nadeln, F. 210°, neben Phenyläthylalkohol. Die Rosenmund-Red. (vgl. C. **1943**. II. 18) unter Verwendung von Pd/$BaSO_4$ (+ wenig $HClO_5$) in Eisessig liefert außerdem im wesentlichen *Phenylessigsäure* (**II**); die Hydrierung in W. mit Cu-Chromit bei 200° u. 160 at liefert nur **II**. *I-Äthylester*, $C_{18}H_{20}O_3$, aus **I** mit sd. alkohol. HCl, $Kp._1$ 158—160°, F. 61—62°. *α β Di-p-methoxyphenylacetessigsäureäthylester*, $C_{20}H_{22}O_5$, aus p-Methoxyphenylacetessigsäureäthylester mit Isopropylmagnesiumbromid

in Ae. bei Zimmertemp., später am Rückfluß unter Entw. von Propan, $Kp._{0,0001}$ 140 bis 150°, aus A. schwach gelbe Nadeln, F. 61—62°. *β-Oxy-α.γ-di-p-methoxyphenyl-buttersäure*, $C_{18}H_{20}O_5$, durch Hydrieren des vorst. in Ggw. von Raney-Ni, aus Bzl. + PAe., F. 138°. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 1697—98. Dez. Cheshire, Alderley, Edge, Brook Lane Brit. Schering Res. Inst.) Gold. 2650

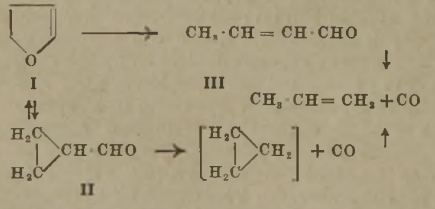
Melvin S. Newman und **Allen S. Hussey**, *Die Synthese und optische Trennung von 4.5.8-Trimethyl-1-phenanthrylessigsäure* (vgl. C. **1940**. I. 1541). In der vorliegenden Arbeit wird die Darst. von *1.4.5-Trimethylphenanthren* (**I**) u. *4.5.8-Trimethylphenanthryl-(1)-essigsäure* (**II**) beschrieben; **II** läßt sich in opt. Isomere trennen. Diese opt. Aktivität ergibt sich aus der Tatsache, daß die CH_3-Gruppen in 4- u. 5-Stellung nicht in der Ebene des aromat. Ringsyst. liegen (**III** u. **IV**) u. groß genug sind, daß sie durch diese Ebene nicht aneinander vorbei wechseln können. Die genannte opt. Isomerie, die der vom Diphenyltyp verwandt ist, soll nach einem Vorschlag der Vff. in Zukunft „opt. Isomerie vom 4.5-Phenanthrentyp" genannt werden. Die Annahme einer Deformation des Phenanthrenringsyst. als Ursache der opt. Isomerie konnte durch Messung der Absorption von **I** u. **II** im Vgl. zu Phenanthren ausgeschlossen werden. — Die



Reformatski-Rk. von *5.8-Dimethyltetralon* (**V**) mit α-Brompropionsäureester liefert 3 isomere Säuren (**VI**), von denen 2 die *cis-trans*-Isomeren u. eine isomere Säure darstellt, bei der die Doppelbindung in den Ring verschoben ist; als Nebenprod. wurde *α-Propionylpropionsäureester* gefunden. Eine der 3 isomeren **VI**, die die COOH- u. 8-CH_3-Gruppe in *cis*-Stellung enthält, ließ sich nur schwer verestern. Die Dehydrierung ihres Esters zu der α-Naphthalinpropionsäure **VII** gelang bei geringer Zers. über Pd-Kohle; bei der S-Dehydrierung trat in erheblichem Umfang eine Spaltung in Propionsäureester u. 1.4-Dimethylnaphthalin ein. **VII** konnte durch zweimalige Arndt-Eistert-Rk. über das entsprechende Buttersäurederiv. in die γ-Naphthylvaleriansäure **VIII** übergeführt werden. Bei dem Vers., über das Säurechlorid der **VII** α-(5.8-Dimethyl-1-naphthyl)-propionaldehyd als Zwischenprod. für die Darst. der **VIII** durch eine Rosenmund-Red. zu gewinnen (vgl. C. **1946**. I. 188), wurde *1.4-Dimethyl-8-äthylnaphthalin* (**IX**) erhalten. Als Nebenprod. bei der Dehydrierung der Dihydrophenanthrylessigsäure **X** zu **II** wurde noch eine weitere Säure, *8-Methyl-4.5-dihydropyrenyl-(1)-essigsäure* (**XI**)(?) gefunden. Die Trennung der **II** erfolgte durch Krystallisieren der Brucinsalze; beide Salze racemisieren leicht, eine Beobachtung, die auch bei einigen Diphenylverbb. gemacht worden ist (vgl. z. B. Yuan u. Adams, J. Amer. chem. Soc. **54**. [1932.] 2966).

Versuche: α-[*5.8-Dimethyl-3.4-dihydronaphthyl-(1)*]-*propionsäure* (**VI**) u. Isomere, $C_{15}H_{18}O_2$, aus **V**, erhalten in 68%ig. Ausbeute aus p-Xylol (vgl. Barnett u. Sanders, J. chem. Soc. [London] **1933**, 434) u. α-Brompropionsäureester in Ae. + Bzl. nach einer von Bachmann (C. **1940. II.** 1148) entwickelten Reformatski-Rk.; nach dem Verestern des sauren Reaktionsanteils als nicht veresterte (*cis*)-Säure, aus Bzn., F. 165,6 bis 167,4°, Ausbeute 5—6% u. aus dem Ester durch Verseifen zwei weitere **VI** vom F. 114,6—115,4° u. 65% vom F. 140,8—142,2°; ferner 20% einer Ketonfraktion. **VI**-*Äthylester*, $C_{17}H_{22}O_2$, Kp.$_{12}$ 180—184°, $n_D^{25} = 1{,}5390$, Ausbeute 71%. **V**-*Semicarbazon*, $C_{13}H_{17}ON_3$, F. 226,5—227,5° (Zers.). — α-[*5.8-Dimethylnaphthyl-(1)*]-*propionsäure* (**VII**), $C_{15}H_{16}O_2$, aus **VI**-Äthylester mit S bei 195—200° (4 Stdn.), Vakuumdest. u. Verseifen, F. 137,8—138,6°, neben *1.4-Dimethylnaphthalin*, $C_{12}H_{12}$, F. 265—267°, *Pikrat*, F. 141—143° u. Propionsäureäthylester, Kp. 96—97°; *p-Bromphenacylester*, F. 60—62°. 55% **VII** vom F. 136—137,2° u. α-[*5.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthyl-(1)*]-*propionsäureäthylester*, $C_{17}H_{24}O_2$, vom Kp.$_3$ 129—130°, $n_D^{25} = 1{,}5248$, wurden bei der Dehydrierung von **VI**-Äthylester mit Pd-Kohle bei 300° unter Entw. von 30% der berechneten Menge H_2 gewonnen; **VII**-*Äthylester*, Kp.$_{.}$ 135—140°. — **IX**, $C_{14}H_{16}$, aus dem Säurechlorid von **VII** in p-Cymol bei 160—170° in Ggw. eines mit S-Chinolin vergifteten Pd/$BaSO_4$-Katalysators u. Durchleiten von H_2 unter Entw. von 92% der berechneten Menge HCl, Kp.$_{1,5}$ 116—119°, $n_D^{25} = 1{,}6108$. — β-[*5.8-Dimethylnaphthyl-(1)-buttersäure*, $C_{16}H_{18}O_2$, aus dem Säurechlorid von **VII** vom Kp.$_{0,3}$ 149—151° mit Diazomethan, Umlagern des erhaltenen schwach gelben Diazoketons in 95%ig. A. bei 50° mit Ag_2O u. Verseifen des erhaltenen Esters, F. 135,4—136,4°, Ausbeute 56%. — γ-[*5.8-Dimethylnaphthyl-(1)-valeriansäure* (**VIII**), $C_{17}H_{20}O_2$, analog aus dem Säurechlorid der vorst. beschriebenen Säure, F. 103,8—104,8°, Ausbeute 75%. — *4.5.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthron-(1)* (**XII**), $C_{17}H_{18}O$, aus dem Säurechlorid von **VIII** u. $SOCl_2$ in Tetrachloräthan mit $AlCl_3$ bei 5°, später bei Zimmertemp., Zers. mit 6nHCl u. Extrahieren mit Bzl., als schwach gelbes Öl, Kp.$_{0,3}$ 162—165°, Ausbeute 94%; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{23}H_{22}O_4N_4$, F. 285—288° (Zers.). — **I**, $C_{17}H_{16}$, aus **XII** durch Red. nach Meerwein-Ponndorf, Dehydratisieren des erhaltenen Alkohols bei 230 bis 250° u. Dehydrieren der Dihydroverb. mit S bei 215—220°, Platten, F. 63,2—63,7°; *Trinitrofluorenverb.*, aus A. + Bzl., orangerote Platten, F. 184—185,8°. — *4.5.8-Trimethyl-3.4-dihydrophenanthryl-(1)-essigsäure* (**X**), $C_{19}H_{20}O_2$, aus **XII** mit Bromessigsäuremethylester u. Zn, wie für **VI** beschrieben, F. 133,3—135°, über den *Äthylester*, vom Kp.$_{0,3}$ 215—225°, F. 42—45°, Ausbeute 74%. — **II**, $C_{19}H_{18}O_2$, aus **X**-Äthylester mit S bei 230—240°, Prismen, F. 142,8—143,6°, Ausbeute 46%. **XI**, $C_{19}H_{16}O_2$, in 2,5%ig. Ausbeute als Nebenprod., F. 217—218° (Zers.); bei der Dehydrierung des **X**-Äthylesters bei 240—255° entstanden 17% **XI** neben 27% **II**. — *d*-**II**-*1-Brucinsalz*, $C_{42}H_{44}O_6N_2$, aus **II** in absol. A. mit *l*-Brucin in Essigester bei 15°, als Nd., F. 126,8—128,3°; sintert bei 123°, $[\alpha]_D^{21} = -33{,}8°$, Gleichgewichtsmischung $[\alpha]_D^{21} = -35{,}1 \pm 0{,}3°$; hieraus durch Behandeln mit HCl u. Extrahieren mit Ae., F. 142,4—143,4°, $[\alpha]_D^{21,8} + 2{,}3 \pm 0{,}5°$ (in Chlf.). *d*-**II** ist nach 8 Stdn. racemisiert. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 3023—27. Dez. 1947. Columbus, O., State Univ., Chem. Labor.) Gold. 2850

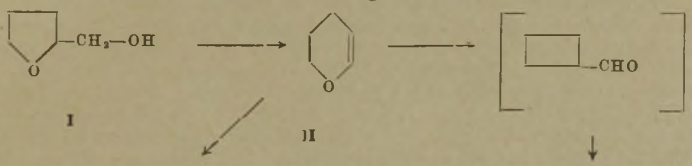
Christopher L. Wilson, *Reaktionen von Furanverbindungen.* 7. Mitt. *Thermische Umwandlung von 2.3-Dihydrofuran und Cyclopropanaldehyd.* (6. vgl. J. chem Soc. [London] **1945**. 63.) Bei 375° erleidet *2.3-Dihydrofuran* (**I**) eine nachweisliche Umwandlung in *Cyclopropanaldehyd* (**II**). Mit steigender Temp. nimmt die Aldehydmenge zu, die jedoch wachsende Mengen an den Pyrolysenprodd., *Crotonaldehyd* (**III**), CO u. *Propylen* enthält, von denen die beiden Letztgenannten bei 550° ausschließlich das Reaktionsprod. ausmachen. Es ist unzweifelhaft, daß zwischen **I** u. **II** ein Gleichgewicht besteht, da **II** beim Erhitzen neben **III** auch geringe Mengen **I** liefert. Katalysatoren wie Cu–Ni, Al_2O_3 oder Al-Silicat begünstigen deu Zerfall zu gasförmigen Reaktionsprodd. unter Verringerung der **II**-Ausbeute. Für die Bldg. der genannten Verbb. nimmt Vf. nebenst. Mechanismus an.



Versuche: **I**, C_4H_6O, aus Tetrahydrofurfurylalkohol über einem Fe-Katalysator (vgl. J. chem. Soc. [London] **1945**. 53), Kp.$_{761}$ 54,6°, Ausbeute 24,5%; liefert 99,7% γ-Oxybutyraldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon. — Mit CO_2 oder H_2 als Trägergas werden 20 g I/Stde. in den auf eine bestimmte Temp. geheizten Reaktionsraum eingetropft u. die Reaktionsprodd. bei —78° kondensiert. Propylen wird in Brom + Eisessig absorbiert, **III** mit Bisulfit extrahiert u. wie **II** als Dinitrophenylhydrazon

charakterisiert. — **II**, C_4H_6O, aus dem Bisulfitextrakt eines bei 480° erhaltenen Pyrolysenprod. mit NaOH u. Extrahieren mit Ae., $Kp._{771}$ 99,3—99,5°, Ausbeute 24%; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, aus Essigester orangerote Prismen, F. 186—187,5°. — Die Pyrolyse von **II** bei 500° liefert **I** u. **III**. — Die Pyrolyse von **III** mit H_2 als Trägergas bei 550° liefert 52% Propylen, unter Verwendung von CO_2 entsteht CO/C_3H_6 im Verhältnis 1,74 (500°) u. 1,68 (550°), das 96% der gesamten Gasmenge ausmacht. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 3002—04. Dez. 1947. Notre Dame, Ind., Univ. of Notre Dame.) Gold. 3051

Christopher L. Wilson, *Reaktionen von Furanverbindungen*. 8. Mitt. *Dehydrierung von Tetrahydrofurfurylalkohol zu 2.3-Dihydropyran und nachfolgende Bildung von Acrolein und Äthylen*. (7. vgl. vorst. Ref.) Während Kline u. Turkevich (J. Amer. chem. Soc. **67**. [1945.] 498) u. Paul (C. **1947**. 1274) bei der katalyt. Dehydrierung von *Tetrahydrofurfurylalkohol* (**I**) zu *Dihydropyran* (**II**) bei 550° unter Verwendung von Th-Katalysatoren polymerisierende Reaktionsprodd. fanden, kann Vf. die Bldg. von *Acrolein* (**III**) beobachten. Die Art der gebildeten Prodd. ist von der Natur des verwendeten Katalysators u. ihre Ausbeute von der Temp. abhängig. In Ggw. von Al_2O_3 wird das aus **I** gebildete **II** weiter zu einem KW-stoff $(C_5H_6)_n$ dehydriert, ehe es zu **III** u. Äthylen gespalten wird. Bei Verwendung eines weniger wirksamen Al_2O_3–SiO_2-Katalysators (1: 2) entsteht aus **I** direkt **III** bei einer Temp. (400—500°), bei der **II** leicht unter Bldg. von **III** gespalten wird. TiO_2 u. bas. Al-Phosphat-Katalysatoren, die in ihrer Wirksamkeit zwischen den beiden genannten Al_2O_3-Katalysatoren liegen, liefern bei 500° gleichfalls etwas **III**. Bas. Al-Phosphat ist für die Darst. von **II** aus **I** bei 500° benutzt worden (vgl. Brenner u. Jones, E. P. 547 334). Ohne Trägergas wurde nach den Unterss. des Vf. unter diesen Bedingungen im wesentlichen **III** gebildet. Die Vorgänge werden durch folgendes Schema veranschaulicht:

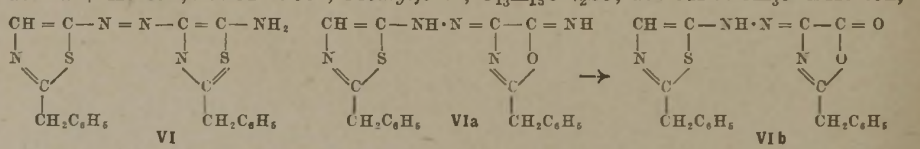


Versuche: Die Best. der Reaktionsprodd. erfolgte durch fraktionierte Dest. u. Isolierung der Aldehyde als Bisulfitverbb.; die KW-stoff-Anteile in der **II**-Fraktion konnten nach dem Entfernen des **II** als δ-Oxyvaleraldehyd charakterisiert werden. — Al_2O_3-Katalysatoren wurden durch Erhitzen von granuliertem Al_2O_3 auf 500° bereitet; **I** liefert über diesem Katalysator bei 400° bei fast 100%ig. Umsatz C_5H_6, Kp. 200—250°; bei 350° werden 90% des O im **I** als W. abgespalten. — TiO_2-Katalysatoren aus granuliertem 99, 4%ig. TiO_2 durch Aktivieren bei 330° im Luftstrom; sie können leicht bei 520° regeneriert werden. Sie liefern bei 420° bei etwa 50%ig. Umsatz **II** u. etwas **III**. — Bas. Al-Phosphat (nach Brenner u. Jones, l. c.) liefert bei 480° mit CO_2 als Trägergas **II** u. **III**; mit wachsenden Trägergasmengen bildet sich mehr **II**. — $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ wurde im Luftstrom bei 500° aktiviert; es liefert im wesentlichen **III**, je nach Temp. u. Trägergas. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 3004—06. Dez. 1947.) Gold. 3051

W. J. Gaudion, W. H. Hook und **S. G. P. Plant**, *Die Friedel-Craft-Reaktion mit 1-Acyl-2.3-Dimethylindolen*. Vff. haben die Konst. des *6-Acetyl-2.3-dimethylindols* (**I**), dargestellt aus *1-Acetyl-* oder *1-Benzoyl-2.3-dimethylindol* (**II** bzw. **III**) mit Acetylchlorid oder -bromid bei Ggw. von $AlCl_3$ u. Hydrolyse, bewiesen u. beschreiben Rkk. von **I**. Zum Beweis diente der Vgl. des durch Red. von **I** erhaltenen *6-Äthyl-2.3-dimethylindols* (**IV**) mit einem synth. Präparat. Während die Friedel-Crafts-Rk. bei **I** u. **III** analog bei den 9-Acylcarbazolen verläuft, konnte eine Verschiebung des Acetylrests von **II** in die 5-Stellung unter Wrkg. von $AlCl_3$ hier nicht erreicht werden. — *1.6-Diacetyl-2.3-dimethylindol* (**Ia**), $C_{14}H_{15}O_2N$, aus **II** u. CH_3COBr in CS_2 mit $AlCl_3$ am Rückfluß, Prismen aus A., F. 116°. Aus den Mutterlaugen konnte ein *Triacetyl-2.3-dimethylindol*, $C_{16}H_{17}O_3N$, Nadeln aus PAe., F. 117°, isoliert werden, das auch durch weitere Acylierung von **Ia** entstand. — *1-Benzoyl-6-acetyl-2.3-dimethylindol* (**Ib**), $C_{19}H_{17}O_2N$, analog **Ia** aus **III**, Nadeln aus A., F. 117°. — **I**, $C_{12}H_{13}ON$, durch Hydrolyse von **Ia** oder **Ib** mit wss.-alkoh. KOH, gelbe Prismen aus wss. A., F. 154°. — *2.3-Dimethyl-6-äthylindolin* (**V**), $C_{12}H_{17}N$, aus **I** mit Zn u. konz. HCl, mit W.-Dampf flüchtig, $Kp._{13}$ 133°. — *2.3-Dimethyl-6-äthylindol* (**VI**), aus der vorst. Verb. durch Erhitzen mit Pd-Tierkohle in H_2-Atmosphäre bei 260°, Platten aus wss. A., F. 74°; wird an der Luft braun. *2-Nitro-1.4-diäthylbenzol*,

durch Zufügen von p-Diäthylbenzol zu einer Mischung von Eisessig u. HNO_3 (D. 1.5) bei 10—15° u. Extraktion mit Chlf., gelbes Öl, $Kp._{12}$ 137—140° unter teilweiser Zers.; *2-Amino-1.4-diäthylbenzol*, aus der vorst. Verb. mit Fe u. wss. Essigsäure, $Kp._{13}$ 122°. — *2-Acetamido-1.4-diäthylbenzol*, $C_{12}H_{17}ON$, Nadeln F. 154°. — Bei Rk. der Verb. mit K-tert.-Butylat bei 350—360° in N_2-Atmosphäre entsteht **V**. — Bei Nitrierung von p-Diäthylbenzol mit HNO_3 (D. 1.5) bei 0° nach Voswinkel (Ber. dtsch. chem. Ges. **22** [1889] 315), Red. u. Acetylierung des Reaktionsprod. entsteht als Hauptprod. ein *Bisacetamido-1.4-diäthylbenzol*, $C_{14}H_{20}O_2N_2$, gelbe Prismen aus Cyclohexanon, F. 253 bis 256°. — *1-Phenylcarbamyl-2.3-dimethyl-6-äthylindolin*, $C_{19}H_{22}ON_2$, aus **V** mit Phenylisocyanat auf dem Dampfbad, Nadeln aus A., F. 218°. — *2.5-Diacetylacetanilid*, $C_{12}H_{13}O_3N$ durch Oxydation von **Ia** mit CrO_3 u. Eisessig, gelbe Nadeln aus A., F. 103°. *o-Acetamidoacetophenon*, $C_{10}H_{11}O_2N$, aus **I** analog vorst. Verb., gelbe Nadeln aus W., F. 75°. — *3-Nitro-2-oxy-1.6-diacetyl-2.3-dimethylindolin*, $C_{14}H_{16}O_5N_2$, aus **Ia** u. HNO_3 (D. 1.5) in Eisessig bei 70°, Prismen aus Essigsäure, F. 125° (Zers.), neben dem n. *Nitroderiv.* von **Ia**, $C_{14}H_{14}O_4N_2$, Nadeln, F. 185°. (J. chem. Soc. [London] **1947**, 1631—34. Dez. Oxford, Univ.) Kresse. 3091

A. H. Cook, Ian Heilbron und **A. L. Levy**, *Untersuchungen in der Azolreihe.* 1. Mitt. *Ein neuer Weg zu 5-Aminothiazolen.* Bei Arbeiten über *Penicillin* untersuchten Vff. die Rk. zwischen dem Na-Salz (**Ia**) bzw. dem Methylester von *Dithiophenylessigsäure* (**I**) u. *Aminocyanessigsäureäthylester* (**II**). Die Rk. führt zum *5-Amino-4-carbäthoxy-2-benzylthiazol* (**III**), dessen Eigg. u. Rkk. Vff. beschreiben. Bei Verwendung von *Aminoacetonitril* (**IV**) statt **II** entstand analog *5-Amino-2-benzylthiazol* (**V**), die Rk. scheint allg. brauchbar zu sein zur Synth. von substituierten 5-Aminothiazolen. Als Zwischenprod. bei der Rk. von **I** u. **IV** nehmen Vff. das *Phenylthioacetamidoacetonitril* (**Va**) an, das weiter beim Erwärmen zu **III** cyclisiert. — **III** u. **V** bilden Hydrochloride u. Acylderivv., die Sulfanilamidderivv. sind wirksam gegen Staph. aureus, jedoch hindern sie das Wachstum nicht völlig. Bei der Rk. mit HNO_2 bildet **V** ein Prod. (**VI**), das Vff. als Azoverb. definieren, **III** liefert keine analogen Derivate. Das Acetylderiv. von **V** (**VII**) kuppelt mit Diazoniumsalzen, bildet mit NOCl die *4-Nitroverbindung.* — **III**, $C_{13}H_{14}O_2N_2S$, durch Stehenlassen einer Mischung von **I** u. **II** unter Wärmeentwicklung, Nadeln aus A., F. 157°; *Hydrochlorid*, $C_{13}H_{15}O_2N_2SCl$, durch Behandeln von **III** in A. mit HCl bei —10°, Platten aus A. + Ae., F. 180°. — *5-n-Hexoylamido-4-carbäthoxy-2-benzylthiazolhydrochlorid*, $C_{19}H_{25}O_3N_2SCl$, aus **III** u. n-Hexoylchlorid in Pyridin bei 80—90°, Nadeln aus Chlf. +P.Ae.., F. 110°. — *5-Amino-4-carboxy-2-benzylthiazol*, $C_{11}H_{10}O_2N_2S$, aus **III** in Dioxan + W, mit 0,5 nNaOH, Prismen aus A., F. 169° unter Gasentwicklung. — **V**, $C_{10}H_{10}N_2S$ aus **Ia** u. **IV** beim Neutralisieren u. Ausschütteln mit Ae., Nadeln aus Ae. + PAe. oder Chlf. + PAe., F. 87°; dunkelt am Licht; *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{11}N_2SCl$, Tafeln aus wss. A., F. 195° (Zers.); *5-Acetamido-2-benzylthiazol* (**VII**), $C_{12}H_{12}ON_2S$, Platten aus Bzl., F. 121°; *Hydrat*, Nadeln aus W., F. 74—75°; *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{13}ON_2SCl$, aus A. + Aceton, F. 204—206°; *Methyljodid*, $C_{13}H_{15}ON_2SJ$, aus **VII** u. CH_3J in Aceton,



F. 265°; besitzt eine reaktionsfähige Methylengruppe, nachgewiesen durch blutrote Färbung mit Orthoameisensäureester. — Das Rohprod. aus der Darst. von **VII** gibt beim Stehen in wss. Dioxan **Va**, $C_{10}H_{10}N_2S$, Nadeln aus A., F. 161° (Zers.). — *Azoverb.* **VI**, $C_{20}H_{17}N_5S_2$, aus **V** in A. mit $NaNO_2$ u. HCl in der Kälte Tafeln oder Nadeln aus Nitrobenzol, F. 213°. Daneben entstand unter H_2S-Abspaltung das *Aminoderiv.* **VIa**, $C_{20}H_{17}ON_5S$, von **VI** durch Extraktion mit Bzl. getrennt, gelbe Platten aus Chlf. + PAe., F. 139°. Beim Erhitzen von **VIa** mit Methanol u. Verdünnen mit HCl entsteht das *Oxazolon* **VIb**, $C_{20}H_{16}O_2N_4S$, CH_3OH, Platten aus Methanol, F. 114—116°, nach Erhitzen im Vakuum auf 100°, F. 202—205°. — *5-Amino-4-[p-nitrobenzolazo]-2-benzylthiazol*, $C_{16}H_{13}O_2N_5S$, aus **V** in A. mit K-Acetat u. p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlsg., rostbraune Nadeln, aus Toluol + Nitrobenzol F. 158°; *Acetylverb.*, $C_{18}H_{15}O_3N_5S$, analog vorst. Verb. aus **VII**, orange Speere aus wss. Aceton, F. 175—176°. Beide Substanzen geben mit NaOH purpurrote Färbungen. — *5-Acetylsulfanilamido-2-benzylthiazol* $C_{18}H_{17}O_3N_3S_2$, aus **V** u. Acetylsulfanilsäurechlorid in Pyridin, aus Äthylacetat + A., F. 189°. Durch Verseifen mit 2nHCl entsteht *5-Sulfanilamido-2-benzylthiazol*, $C_{16}H_{15}O_2N_3S_2$, Nadeln aus A., F. 182°. — *5-Acetamido-2-benzylthiazolnitrat*, $C_{12}H_{13}O_4N_3S$, aus **VII** in Dioxan + HCl mit $NaNO_2$ bei 0°, oder aus **VII** u. HNO_3 in A., aus A., F. 111°

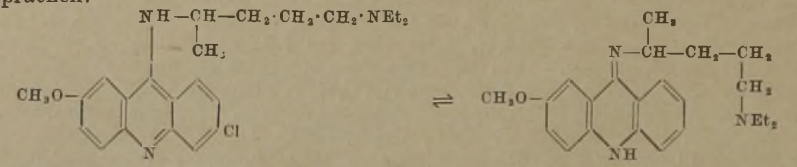
(Zers.). Bei Lsg. der Verb. in Essigsäure + H_2SO_4 entsteht *4-Nitro-5-acetamido-2-benzylthiazol* (**VIII**), $C_{12}H_{11}O_3N_3S$, aus A., F. 152°. **VIII** entsteht auch aus **VII** in Acetanhydrid u. Eisessig, **IVa**-Acetat u. $POCl_3$ mit NOCl bei 8° oder bei direkter Nitrierung von **VII** mit H_2SO_4 + HNO_3 in Essigsäure. — *5-Amino-4-phenylthiazol*, $C_9H_8N_2S$, aus α-Aminobenzylcyanid u. Na-Dithioformiat, Nadeln aus Bzl., F. 135—136°; *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{10}ON_2S$, Nadeln aus Bzl., F. 147—148°; *Hydrochlorid*, $C_9H_9N_2SCl$, aus Essigsäure, F. 218° (Zers.); gibt mit NHO_2 eine blaue Fällung. — *5-Amino-4-carbäthoxythiazol*, $C_6H_8O_2N_2S$, aus II u. Na-Dithioformiat bei 0°, Prismen aus A., F. 163,5°; *Acetylderiv.*, $C_8H_{10}O_3N_2S$, Nadeln aus W., F. 123°. — *N-Monothiocarbäthoxymorpholin*, $C_7H_{13}O_2NS$, aus Äthylxanthogensäuremethylester (**IX**) u. Morpholin unter Wärmeentw. u. Bldg. von CH_3SH, aus PAe., F. 58—59°. Obwohl **IX** hier als „Thiacylierungsmittel" wirkt, reagiert es nicht mit α-Aminonitrilen. Die Absorption der untersuchten Thiazolverbb. ist angegeben. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 1594—98. Dez. London, Imp. Coll. of Science and Technol.) Kresse. 3142

Arthur W. Davidson, Calvin A. Van der Werf und **Leslie G. Boatright**, *Additionsverbindungen zwischen Pyridin und mehrfach halogenierten Methanen.* An Hand der Zustandsdiagramme beschreiben Vff. folgende Verbb.: $C_5H_5N \cdot CHCl_3$, F. —65,9°; die Eutektika liegen bei 30, 3 Mol-% $CHCl_3$, F. —68,8°, u. 74,6 Mol-%, F. —80,4°. — $3\,C_5H_5 \cdot NCHBr_3$ (wahrscheinlich, da Maximum überdeckt), F. extrapoliert —51,7°. — $2\,C_5H_5N \cdot CHBr_3$, F. —45,3°; infolge der Überlagerung sind im Pyridin-$CHBr_3$-Temp.-Zustandsdiagramm nur 2 Eutektika sichtbar bei 14,5 Mol-% $CHBr_3$, F. —54,0°, u. 46,9 Mol-% $CHBr_3$, F. —50,5°. — $3\,C_5H_5N \cdot CHJ_3$ (wahrscheinlich, da Maximum überdeckt), F. extrapoliert —44,0°, Eutektikum bei 10,0 Mol-% CHJ_3, F. —50,1°. — $C_5H_5N \cdot 2\,CCl_4$, F. —42,6°, Eutektika bei 26,7 Mol-% CCl_4, F. —63,8°, u. 78,4 Mol-%, F. —47,9°. — $3\,C_5H_5N \cdot CBr_4$ (wahrscheinlich, da Maximum überdeckt), F. extrapoliert —17,0°. — $2\,C_5H_5N \cdot CBr_4$, F. —7,8°. — $C_5H_5N \cdot CBr_4$ (wahrscheinlich, da Maximum überdeckt), F. extrapoliert —12,5°, Eutektika bei 2,8 Mol-% CBr_4, F. —43,0°, u. 44,6 Mol-% CBr_4, F. —14,0°. — Bei der ersten Verb. wird eine H-Bindung angenommen; die Bldg. der anderen Verbb. mit Ausnahme von $C_5H_5N \cdot 2\,CCl_4$ wird mit der Ausdehnung der Valenzhülle eines oder mehrerer Halogenatome erklärt. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 3045—47. Dez. 1947. Lawrence, Kan., Univ., Chem. Labor.) Becker. 3221

T. Urbanski, *Beiträge zur Pyridinchemie.* 2. Mitt. *3- und 5-Oxy-2-methylpyridin und die Kondensation von 5-Oxy-2-methylpyridin mit Formaldehyd in alkalischem Medium.* (1. vgl. C. **1946**. I. 1230.) Das sogenannte „*β-Oxy-α-picolin*" wurde zuerst von Wulff (E. P. 541 681 [1928], F. P. 685 583 [1930]; C. **1930**. II. 2576) durch Alkalischmelze der 2-Methylpyridin-3-sulfonsäure (erhalten durch Sulfonierung von 2-Methylpyridin vgl. E. P. 541 036 [1928] u. F. P. 685 062 [1930]; C. **1930**. II. 2577) dargestellt. Später wurde *5-Oxy-2-methylpyridin* (I) von Graf (J. prakt. Chem. **133**. [1932.] 35) aus der 6-Methylnicotinsäure erhalten. I entsteht nach Aso auch bei der Rk. zwischen Hexosen oder 5-Methylfurfuraldehyd u. Ammoniumsalzen. Stets wird der gleiche F. von 164—167° (Pikrat F. 202—203°) angegeben, so daß die Identität der auf verschied. Weise hergestellten 3 Verbb. (Wulff, Graf u. Aso) vermutet werden mußte, ohne daß ein endgültiger Beweis erbracht werden konnte. Durch oxydierende Schmelze des „β-Oxy-α-picolins" mit KOH konnte nun die bekannte 5-Oxypicolinsäure (Bellmann, J. prakt. Chem. **29**. [1884]. 7) hergestellt werden. Danach ist das Wulffsche Prod. *5-Oxy-2-methylpyridin* (I). Ein weiterer Beweis für die Struktur dieser Verb. gelingt durch Red. von 3-Oxy-2-brommethylpyridin mit Zinkstaub u. Darst. des *3-Oxy-2-methylpyridins* (II). I reagiert mit Formaldehyd unter Bldg. von *5-Oxy-2-methyl-6-oxymethylpyridin*, das methyliert u. anschließend mit $KMnO_4$ in alkal. Medium zur *3-Methoxy-6-methylpicolinsäure* oxydiert wurde. Entmethylierung mit HBr führt zur *3-Oxy-6-methylpicolinsäure*. — *5-Oxypicolinsäure*, $C_6H_5O_3N \cdot H_2O$, aus „*β-Oxy-α-picolin*" (nach Wulff dargestellt) u. KOH bei 240—260° über 2 Stunden. Nach Neutralisieren mit HCl u. Essigsäurezusatz wurde die 5-Oxypicolinsäure als Kupfersalz gefällt. Zerlegt mit H_2S. Aus W., F. 260°. — Das Ammoniumsalz der 2-Methylpyridin-3-sulfonsäure wurde nach Wulff mit KOH geschmolzen. Nach Neutralisieren mit HCl u. Essigsäurezusatz wird das abgeschiedene 5-Oxy-2-methylpyridin entfernt u. aus dem Filtrat mit Kupferacetat das Kupfersalz der 5-Oxypicolinsäure abgeschieden. Nochmalige Reinigung über das Silbersalz, aus W., F. 263—264°. Mit CaO erhitzt, entsteht 3-Oxypyridin, F. 120°. — *3-Oxy-2-methylpyridin* (II), C_6H_7ON, aus 3-Oxy-2-oxymethylpyridinhydrochlorid in sd. 60%ig. HBr über $^1/_2$ Stde. mit anschließender Red. des entstandenen 3-Oxy-2-brommethylpyridinhydrobromids mit Zinkstaub bei —5° über 3 Tage. Alkal. gestellt mit 10%ig. Natriumcarbonatlsg., nach dem Filtrieren u. Neutralisieren mit verd. H_2SO_4 eingedampft u. mit Aceton extrahiert. Aus Äthylacetat weiße Nadeln, F. 160—161°; nach 2 Sublimationen unter vermindertem Druck lösl.

in heißem W., unlösl. in Chlf., CCl_4, Bzl.; in Ae., Aceton, Äthyl- oder Amylacetat löslicher als 5-Oxy-2-methylpyridin. Mit Eisenchlorid weinrote Farbrk. im Gegensatz zur 5-Oxyverb. mit rötlichbrauner Farbrk.; *Pikrat*, $C_{12}H_{10}O_8N_4$, aus W. hellgelbe Nadeln, F. 192°. — *5-Oxy-2-methyl-6-oxymethylpyridin*, $C_7H_9O_2N$, aus 5-Oxy-2-methylpyridin (I) in sd. 10%ig. NaOH- u. 36%ig. Formaldehydlsg. über $1^1/_2$ Stunden. Mit Eisessig angesäuert, eingedampft u. mit Aceton extrahiert. Aus W. u. A. Platten, F. 154°; lösl. in heißem W., A. oder Aceton; mit Eisenchlorid kirschrote Farbrk.; *Hydrochlorid*, $C_7H_9O_2N \cdot HCl$, aus verd. Aceton, F. 162°; *Pikrat*, $C_{13}H_{12}O_9N_4$, aus A., F. 173—174°. — *5-Oxy-2-methyl-6-brommethylpyridinhydrobromid*, $C_7H_8ONBr \cdot HBr$, aus der 6-Oxymethylverb. in sd. 60%ig. HBr über 10 Min., nach Einengen weiße Prismen, F. 224° (Zers.). Aus wenig W. umkrist. entsteht *5-Oxy-2-methyl-6-oxymethylpyridinhydrobromid*, $C_7H_9O_2N \cdot HBr$, Nadeln, F. 164°. — *5-Methoxy-2-methyl-6-methoxymethylpyridin*, aus vorst. mit Diazomethan in Methanol; *Pikrat*, $C_{15}H_{16}O_9N_4$, aus W. hellorange gefärbte Nadeln, F. 140°. — *3-Methoxy-6-methylpicolinsäure*, $C_8H_9O_3N$, aus 5-Methoxy-2-methyl-6-methoxymethylpyridin in 1,5%ig. Kalilauge u. $KMnO_4$, gereinigt über das Kupfersalz, extrahiert mit PAe. oder Chlf., lösl. in W., unlösl. in den meisten organ. Lösungsmitteln, aus PAe. Nadeln, F. 104°. — *3-Oxy-6-methylpicolinsäure*, $C_7H_7O_3N$, aus der Methoxysäure mit sd. 60%ig. HBr über 3 Stdn., über das Kupfersalz gereinigt, aus W., F. 228° (Zers.). Kirschrote Farbrk. mit Eisenchlorid. Über den F. erhitzt, entsteht 5-Oxy-2-methylpyridin, F. 160°. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 132—34. Febr. Woolwich, Armament Res. Dep. Royal Arsenal.) Pöhls. 3221

G. G. Kalthod und **W. H. Linnell**, *Chemotherapeutische Untersuchung des Pyridinkernes. Substituierte Amine.* 1. Mitt. Vff. stellten fünf 4-(ω-Dialkylaminoalkylamino)-pyridine (I) mit n-Alkylgruppen als Antimalariapräpp. her, die folgenden Formeltypen entsprachen:



Zur Herst. solcher Verbb. waren folgende beiden Methoden anwendbar: 1. Die Einw. einer Aminoalkylhalogenverb. auf 4-Aminopyridin u. 2. Die Umsetzung von Aminoalkylamin mit 4-Halogenpyridin. Bei der Meth. 1. wurden folgende Versuchsvarianten erprobt: Umsetzung ohne Katalysator, in Ggw. von Phenol bei verschied. Tempp., mit Phenol u. Pyridin, mit u. ohne Toluol bei Ggw. eines Cu-Bronze-Katalysators, mit u. ohne Toluol, Xylol u. Amylalkohol bei Verwendung von Na-Amid. Für Meth. 2 wurden die Umsetzungen durch Anwendung von Druck zu erleichtern versucht. Alle hergestellten **I** waren gelblich gefärbte Öle mit grünlicher Fluorescenz. — *4-(β-Diäthylaminoäthylamino)-pyridin*, $C_{11}H_{19}N_3$: Eine Mischung von 0,05 Mol 4-Chlorpyridin u. 0,05 Mol β-Diäthylaminoäthylamin wurde in einem geschlossenen Gefäß auf 160° während 6 Stdn. erhitzt. Die rotfluorescierende gummiartige Masse wurde in W. gelöst unter Zugabe von verd. HCl, dann mit NaOH neutralisiert; das entstandene Öl mehrmals mit Ae. extrahiert, dieser dann abdestilliert; Ausbeute 20,7%; das Pikrat enthält 2 Moll. Pikrinsäure, $C_{23}H_{25}O_{14}N_9$ (im Original fälschlicherweise H_9), F. 175°; Oxalat, $C_{13}H_{21}O_4N_3$, F. 132°; Chloroplatinat, $C_{11}H_{21}N_3PtCl_6$, F. 229°. — *4-(γ-Diäthylaminopropylamino)-pyridin*: 0,05 Mol 4-Chlorpyridin u. 0,05 Mol γ-Diäthylaminopropylamin ergeben mit einer Ausbeute von 28,3% bei 0,4 mm Hg ein bei 135° destillierbares Öl der Zusammensetzung $C_{12}H_{21}N_3$; Chloroplatinat, $C_{12}H_{23}N_3PtCl_6$, F. 207°. — *4-(δ-Diäthylaminobutylamino)-pyridin*, $C_{13}H_{23}N_3$, aus 4-Chlorpyridin u. δ-Diäthylaminobutylamin wie vorst., $Kp._{0,4}$ 145°; Chloroplatinat, $C_{13}H_{25}N_3PtCl_6$, F. 202°. — *4-(ε-Diäthylaminopentylamino)-pyridin*, $C_{14}H_{25}N_3$, aus 4-Chlorpyridin u. ε-Diäthylaminopentylamin, $Kp._{0,4}$ 160°; Chloroplatinat, $C_{14}H_{27}N_3PtCl_6$, F. 194°. — *4-(ω-Diäthylaminohexylamino)-pyridin*, $C_{15}H_{27}N_3$, aus 4-Chlorpyridin u. ω-Diäthylaminohexylamin, $Kp._{0,05}$ 160°; Chloroplatinat, $C_{15}H_{29}N_3PtCl_6$, F. 173°. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **20**. 546—51. Okt./Dez. 1947. London, Univ., Pharm. Chem. Labor., Coll. of the Pharm. Soc.) Baertich. 3221

Igor Scriabine, *Methode zur Darstellung von ω-Aminopentanolen und von am Stickstoffatom substituierten Piperidinen.* (Vgl. F. PP. 880986; C. **1944**. I. 608; 898936, C. **1946**. I. 793; Woods u. Sanders, J. Amer. chem. Soc. **68**. [1946.] 2111.) Nach kurzer Übersicht über die in der Literatur angegebenen Möglichkeiten beschreibt der Vf. seine Meth., die in der katalyt. Hydrierung des bei der Hydrolyse von 2.3-Dihydropyran entstehenden *ω-Oxypentanals* in Ggw. von Ammoniak oder geeigneten Aminen besteht.

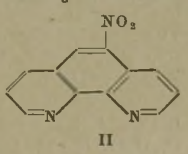
Die prim. u. sek. *ω-Aminopentanole* liefern bei der katalyt. Dehydratisierung unter Ringschluß am Stickstoffatom substituierte Piperidine. Auch als Kupplungskomponente bei der Darst. von Azofarbstoffen lassen sich die nun in techn. Maßstab gewinnbaren ω-Aminopentanole verwenden. Dabei geben die von Nitranilinen abgeleiteten Farbstoffe gute Ausfärbungen auf Acetatseide.

Versuche: *5-Aminopentanol-(1)*, durch Hydrolyse des Dihydropyrans (I) mit sehr verd. HCl bei Raumtemp., Neutralisieren der vom Aldehyd schwach getrübten wss. Lsg. nach 10 Stdn. mit Lauge u. Hydrieren mit konz. Ammoniak u. Raney-Ni im Autoklaven bei 80—100° u. 20 at 2½ Stdn., $Kp._{21,5}$ 126—128°; $Kp._{750}$ 221°; F. 36°. — *5-Methylaminopentanol-(1)*, $C_6H_{15}ON$, aus I analog u. Hydrierung mit Methylamin bei 95° u. 15 at, $Kp._3$ 94—97°; $Kp._{750}$ 207°. — *5-Dimethylaminopentanol-(1)*, $C_7H_{17}ON$, $Kp._{23}$ 113—114,5°. — *5-[N-Äthoxy]-aminopentanol-(1)*, $C_7H_{17}O_2N$, mit β-Aminoäthylalkohol, $Kp._4$ 163°; *Pikrat*, F. 295° Zers. — *5-Benzylaminopentanol-(1)*, $C_{12}H_{19}ON$ mit Benzylamin, $Kp._{11}$ 174—178°; *Pikrat*, F. 75°; *Pikrolonat*, F. 188°. — *5-Phenylaminopentanol-(1)*, mit Anilin, $Kp._2$ 170°; *Pikrolonat*, F. 254° (Zers.) — Dehydratisierung der Aminopentanole zu den entsprechenden Piperidinen durch Erhitzen mit akt. Al_2O_3 auf 300° im Einschlußrohr. — *N-Phenylpiperidin*, aus 5-Phenylaminopentanol, $Kp._4$ 105—107°; $Kp._{750}$ 256°; *Pikrat*, F. 146°; *Pikrolonat*, F. 183°. — *N-Benzylpiperidin*, aus 5-Benzylaminopentanol-(1) durch Erhitzen mit Al_2O_3 im Destillierkolben, $Kp._{11}$ 120°; $Kp._{750}$ 249—250°; *Pikrat*, F. 166°; *Pikrolonat*, F. 240°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **14**. 454—56. Mai/Juni 1947. Saint-Fons, Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Labor. de Recherches.) Zopff. 3221

F. A. Bacher, R. P. Buhs, J. C. Hetrick, W. Reiss und **N. R. Trenner**, *Die optische Trennung von Atebrindihydrochlorid.* Die Trennung von *Atebrin* (I) in opt. Antipoden glückte durch Kristallisation des Salzes mit *3-Brom-[d-campher]-7-sulfonsäure.* Die erhaltenen Antipoden von I wurden von **Seeler** u. **Maluga** gegen Vogelmalaria geprüft. Keines der Isomeren zeigte eine größere Wirksamkeit als das Racemat, auch die Giftigkeit an Mäusen zeigte keine Unterschiede.

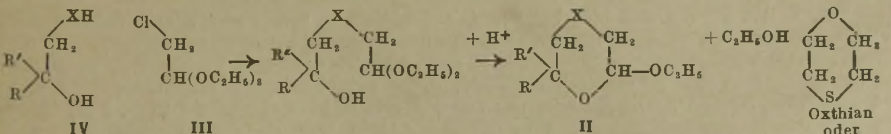
Versuche: *3-Brom-[d-campher]-7-sulfonsäure* (II), aus ihrem nach Kipping u. Pope (J. chem. Soc. [London] **67**. [1895.] 356) dargestellten *Ammoniumsalz* mit $Ba(OH)_2$ u. H_2SO_4. — *d-Atebrindichlorhydrat*, $C_{23}H_{30}ON_3Cl \cdot 2\,HCl$, aus *Atebrinbase* (I) u. II durch fraktionierte Krystallisation des Salzes aus absol. A. + Aceton u. Umwandlung des Salzes in das Dichlorhydrat, Krystalle aus W., $[\alpha]_D^{23} = +311°$ (W.). Weitere Krystallisation des Dichlorhydrates aus absol. A. erhöhte die Drehung auf $[\alpha]_D^{23} = +355°$ (W.); Spezif. Absorptions-Koeff. $E^{1cm}_{1\%} = 198$ bei 4250 Å beim p_H 2,05. — *l-Atebrindichlorhydrat*, $C_{23}H_{30}ON_3Cl \cdot 2HCl$, aus den Mutterlaugen des *d-bromcampher-sulfosauren Salzes*, Krystalle aus absol. A., $[\alpha]_D^{20} = -334°$ (W.); Spezif. Absorptions-Koeff. $E^{1cm}_{1\%} = 192$. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 1534—35. Juni 1947. Rahway-N. J., Merck & Co.) K. Faber. 3221

G. Frederick Smith und **F. Wm. Cagle jr.**, *Die verbesserte Synthese von 5-Nitro-1.10-phenanthrolin.* Vff. geben ein verbessertes Verf. zur direkten Nitrierung von 1.10-Phenanthrolin (I) an, durch welches die Ausbeute an *5-Nitro-1.10-phenanthrolin* (II) auf 90% gesteigert wird. Dazu wird I in Oleum (25% SO_3) gelöst u. konz. HNO_3 so schnell hinzugegeben, daß die Temp. ~ 170° beträgt. Bei der Aufarbeitung scheiden sich gelbe Krystalle ab, F. 197—198°. — Aus dem Filtrat von II wurde als Nebenprod. das *1.10-Phenanthrolin-5.6-chinon* (III), $C_{12}H_6O_2N_2$, isoliert, aus A. gelbe Platten, F. 256 bis 257°; rotes *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{18}H_{10}O_5N_6$, F. > 300°. — Vers., III durch Oxydation von I mit Chromsäure, H_2O_2, Vanadat u. Perjodat darzustellen, schlugen fehl. (J. org. Chemistry **12**. 781—84. Nov. 1947. Univ. of Illinois, Wm. Albert Noyes Labor.) Henkel. 3221



II

William E. Parham, *Cyclisierung von δ-Oxyacetalen.* δ-Oxyacetale vom Typ I gehen unter der Einw. von Säuren u. Eliminierung von 1 Mol. A. in die cycl. Acetale II



R u. R' = H oder CH_3, x = O oder S

über (vgl. z. B. Montgomery, Hann u. Hudson, C. **1938**. I. 4325); eine Umkehrung der Rk. unter Verwendung von alkoh. HCl konnte nicht erreicht werden. Dagegen

erfolgte bei den II mit höheren prim. Alkoholen, z. B. n-Butanol, eine Umsetzung unter Austausch der OC_2H_5-Gruppe gegen die entsprechende Alkoxygruppe (OC_4H_9). — Die Darst. der I gelang durch Umsetzung von *β-Chloracetaldehyddiäthylacetal* (III) mit den entsprechenden Glykolen bzw. Thioglykolen IV in Ggw. von Alkoholat. Das hierzu z. B. notwendige *2-Oxyisobutylmercaptan* (V) konnte aus *Isobutylen-α-chlorhydrin* (VI) mit KHS erhalten werden.

Versuche: *Diäthyl-[2-oxyäthoxy]-acetal* (I, R = R′ = H, X = O), $C_8H_{18}O_4$, aus Äthylenglykol nach Palomaa u. Aalto (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. [1933.] 468), $Kp._{17}$ 121—123°, n_D^{20} = 1,4279, Ausbeute 5%. *2-Oxyäthoxyacetaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon*, $C_{10}H_{12}O_6N_4$, aus absol. A., F. 136—138°. — *2-Äthoxy-1.4-dioxan*, (II, R = R′ = H, X = O), $C_6H_{12}O_3$, aus dem vorst. mit wenig alkoh. HCl in schwach exothermer Rk., Neutralisieren mit $NaHCO_3$ u. Extrahieren mit Ae., $Kp._{17}$ 61°, n_D^{20} = 1,4260, Ausbeute 76%. — *Diäthyl-[2-oxyäthylthio]-acetal* (I, R = R′ = H, X = S), $C_8H_{18}O_3S$, aus Monothioäthylenglykol u. III in alkoh. Alkoholat u. KJ durch rückfließendes Kochen, $Kp._{1,6}$ 112°, n_D^{20} = 1,4710, Ausbeute 68%. — *2-Oxyäthylthioacetaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon*, $C_{10}H_{12}O_5N_4S$, F. 74,5°. *Dimethyl-[2-oxyäthylthio]-acetal*, $C_6H_{14}O_3S$, $Kp._{0,63}$ 90°, n_D^{20} = 1,4810, Ausbeute 68—72%. *Diäthyl-[2-oxypropylthio]-acetal* (I, R = H, R′ = CH_3, X = S), $C_9H_{20}O_3S$, $Kp._{0,55}$ 92—93°, n_D^{20} = 1,4654, Ausbeute 72%. *Diäthyl-[2-oxyisobutylthio]-acetal* (I, R = R′ = CH_3, X = S), $C_{10}H_{22}O_3S$, $Kp._{0,3}$ 95°, n_D^{20} = 1,4650, Ausbeute 74%. — *2-Äthoxy-p-oxthian* (II, R = R′ = H, X = S), $C_6H_{12}O_2S$, $Kp._{14}$ 81—82°, n_D^{20} = 1,4850, Ausbeute 90%. — *2-Methoxy-p-oxthian*, $C_5H_{10}O_2S$, $Kp._{30}$ 92°, n_D^{20} = 1,4922, Ausbeute 90%. *2-Äthoxy-6-methyl-p-oxthian* (II, R = H, R′ = CH_3, X = S), $C_7H_{14}O_2S$, $Kp._{15}$ 88°, n_D^{20} = 1,4750, Ausbeute 93%. *2-Äthoxy-6.6-dimethyl-p-oxthian*, $C_8H_{16}O_2S$, $Kp._{15}$ 87°, n_D^{20} = 1,4732, Ausbeute 90%. — *2-Oxyäthylthioacetaldehyd*, $C_4H_8O_2S$, aus II (R = R′ = H, X = S) mit heißer verd. HCl u. Extrahieren der mit NaCl gesätt. Lsg. mit Ae., aus Chlf. + PAe., F. 56—57°, Ausbeute 62%; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{10}H_{12}O_5N_4S$, F. 74—75°. *2-n-Butoxy-p-oxthian*, $C_8H_{16}O_2S$, aus II (R = R′ = H, X = S) in sd. n-Butanol in Ggw. von wenig alkoh. HCl, $Kp._{13}$ 109°, Ausbeute 72%. *2-n-Butoxy-6.6-dimethyl-p-oxthian*, $C_{10}H_{20}O_2S$, analog, $Kp._{13}$ 119°, n_D^{20} = 1,4700, Ausbeute 73%. — *2-Oxypropylmercaptan*, C_3H_8OS, aus Propylenbromhydrin mit alkoh. KHS-Lsg. u. Durchleiten von H_2S, Abdampfen des A., Verdünnen mit W. u. Extrahieren mit Ae., $Kp._{17}$ 58—60°, n_D^{20} = 1,4805, Ausbeute 46%. V, $C_4H_{10}OS$, analog aus VI, $Kp._{26}$ 64°, n_D^{20} = 1,4768, Ausbeute 46%. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2449—51. Okt. 1947. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) Gold. 3250

Joseph F. Nyc und **Herschel K. Mitchell**, *Synthese der Orotsäure aus Asparaginsäure.* Nachdem Orotsäure (*4-Carboxyuracil*) aus *5-(Carboxymethyliden)-hydantoin* erhalten werden konnte (vgl. J. Amer. chem. Soc. **69**. [1947.] 674), wird nun die Totalsynth. (Ausbeute 39%) aus Asparaginsäure angegeben. Diese wird mit KCNO zur *Ureidobernsteinsäure*, $C_5H_8O_5N_2$, F. 178—180°, umgesetzt u. ergibt nach Behandlung mit HCl das *5-(Carboxymethyl)-hydantoin*, $C_5H_6O_4N_2$, F. 214—216°. Durch Einw. von Brom u. Erhitzen wird, ohne die bromierte Zwischenstufe zu isolieren, das *5-(Carboxymethyliden)-hydantoin*, $C_5H_4O_4N_2$, F. >400°, erhalten. Der Mechanismus der Umlagerung dieser Verb. in Orotsäure unter dem Einfl. von Alkali wird näher untersucht. Die Anwendung einer niedrigeren Temp. (64° statt 100°) wird empfohlen. Der Verlauf der Rk. wird mit Hilfe des Absorptionsspektr. verfolgt. Um zu entscheiden, ob die Ringerweiterung des Hydantoins zum Pyrimidinderiv. über die Zwischenstufe einer Hydantoinsäure verläuft, wurden *5-(Carboxyäthyliden)-hydantoin*, $C_6H_6O_4N_2$, F. 220 bis 222° (über *5-Carboxyäthyl-hydantoin*, $C_6H_8O_4N_2$, F. 171—173°), *5-Benzalhydantoin*, $C_{10}H_8O_2N_2$, F. 220—221°, u. *5-Cinnamalhydantoin*, $C_{12}H_{10}O_2N_2$, F. 270—275° (Zers.), nach bekannten Verff. dargestellt u. der Alkalibehandlung unterworfen. Die Bldg. von Pyrimidinderivv. konnte nicht beobachtet werden, die Absorptionsspektren ließen eher die Entstehung von Hydantoinsäuren vermuten. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 1382 bis 1384. Juni 1947. Pasadena, Calif., California Inst. of Technology.) Anders. 3252

R. Norris Shreve und **Lloyd Berg**, *Die Amidierung von Pyrazin mit Natriumamid.* Rkk. zur Darst. von Aminopyrazin durch direkte Amidierung mit Natriumamid wurden in 4 Versuchsreihen durchgeführt: 1. in fl. NH_3 bei niedriger Temp., 2. in verschied. Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temp., 3. in verschied. sd. Lösungsmitteln 4. in Pyrazin bei 50—55°. Die Amidierung von *Pyrazin* mit Natriumamid in fl. NH_3 führte zu keinem positiven Ergebnis. Von Lösungsmitteln wie Dioxan, Pyridin, n-Hexan, m-Xylol, PAe., Äthylacetat, Bzl., Toluol, Methylenchlorid, Chlf., Tetrachlorkohlenstoff, Ae., Schwefelkohlenstoff u. Aceton bewährten sich Dioxan u. Pyridin. Bei gewöhnlicher Temp. beträgt in diesem Fall die Ausbeute 16%. Die besten Ausbeuten u. Um-

wandlungen, 36—60%, bzw. 8—17%, wurden in geschmolzenem *Pyrazin* bei 50—55° mit Natriumamid erzielt. Methoden der Aufarbeitung: A. Eindampfen des Reaktionsgemisches mit anschließender Sublimation des Rückstandes, B. Zugabe von Kaliumcarbonat u. getrenntes Eindampfen der beiden abgeschiedenen Schichten mit anschließender Vakuumsublimation, C. Reaktionsgemisch mit Kaliumcarbonat alkal. gestellt u. anschließende 24std. kontinuierliche Aceton-Extraktion, D. Zugabe von Aceton zum Reaktionsgemisch, anschließend Kaliumcarbonat bis zur Abscheidung zweier Schichten; obere Acetonschicht eingedampft, untere Schicht mit Aceton erschöpfend extrahiert, E. wie bei D., aber mit vorheriger Wasserdampfdestillation. — Die Amidierung des *Pyrazins* mit Natriumamid ohne Lösungsm. wurde bei 50—55° über 4 Stdn. durchgeführt. Anschließend wurde W. hinzugefügt u. das Erwärmen u. Rühren fortgesetzt. Die Aufarbeitung geschah nach den Methoden D. oder E. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2116—17. Sept. 1947. West Lafayette, Ind.) Pöhls. 3252

Jacob Ehrlich und **Marston Taylor Bogert**, *Untersuchungen in der Veratrol- und Chinoxalingruppe.* Bei der Entmethylierung von 4.5-Dinitroveratrol entsteht ein Gemisch von 4.5-Dinitroguajacol u. 4.5-Dinitrobrenzcatechin. Die beiden letzteren gehen beim Methylieren wieder in 4.5-Dinitroveratrol über. Alle drei Dinitroverbb. lassen sich zu 4.5-Diaminoverbb. reduzieren, u. diese können mit der Additionsverb. aus Glyoxal u. $NaHSO_3$ zu 6.7-substituierten Chinoxalinen kondensiert werden. — Bei der Nitrierung von 6.7-Dimethoxychinoxalin tritt die Nitrogruppe in die 8-Stellung, während zugleich teilweise Entmethylierung erfolgt. Durch Red. der Nitroverb. ist das 6.7-Dimethoxy-8-aminochinoxalin erhältlich, das auch durch Kondensation von 3.4.5-Triaminoveratrol mit Glyoxal–Na-Bisulfit hergestellt werden kann. Das Prod. läßt sich leicht acylieren, doch bereitet die Einführung eines Diäthylaminoäthylrestes in die Aminogruppe große Schwierigkeiten. Auf dem Wege über die Diazoniumsalze des Amins kann die Aminogruppe eliminiert bzw. durch Hydroxyl oder Jod ersetzt werden, doch findet dabei gleichzeitig eine teilweise Entmethylierung statt.

Versuche: *4.5-Dinitroveratrol*, durch Nitrieren von Veratrol mit konz. HNO_3 + konz. H_2SO_4, blaßgelbe Nadeln, F. 130—131°. — *4.5-Dinitroguajacol*, $C_7H_6O_6N_2$, durch 11std. Kochen des vorigen mit 40%ig. HBr, blaßgelbe haarförmige Krystalle, F. 172 bis 173°; geht beim Methylieren wieder in 4.5-Dinitroveratrol über. — *4.5-Dinitrobrenzcatechin*, $C_6H_4O_6N_2$, bei der vorigen Rk., kanariengelbe Krystalle, F. 166,5—167,5° (Zers.) (*Di-Na-Salz*, stahlblaue Krystalle, explosiv), geht beim Methylieren wieder in 4.5-Dinitroguajacol u. 4.5-Dinitroveratrol über. — *4.5-Diaminobrenzcatechin*, durch Red. des vorigen mit $Na_2S_2O_4$ (nicht isoliert). — *6.7-Dioxychinoxalin*, $C_8H_6O_2N_2$, aus dem vorigen u. Glyoxal–Na-Bisulfit, gelbe Krystalle; sublimiert bei 255° unter 1 mm Druck u. verfärbt sich bei 260° (*Monohydrochlorid*, violette Krystalle). — *4.5-Diaminoguajacol*, durch Red. von 4.5-Dinitroguajacol mit Fe u. HCl in Ggw. von A. (nicht isoliert). — *6-Methoxy-7-oxychinoxalin*, $C_9H_8O_2N_2$, aus dem vorigen u. Glyoxal–Na-Bisulfit, perlmutterartige Platten, F. 238—239° (*Cu-Salz*, lösl. in NH_3 mit grüner Farbe; *Ag-Salz*, kanariengelb; *Benzoylverb.*, $C_{16}H_{12}O_3N_2$, F. 136,5—137,5°). — *4.5-Diaminoveratrol*, durch Red. von 4.5-Dinitroveratrol mit Fe u. HCl in Ggw. von A. (nicht isoliert). — *6.7-Dimethoxychinoxalin*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, aus dem vorigen u. Glyoxal–Na-Bisulfit, Nadeln, F. 150—151°. — *6-Methoxy-7-oxy-8-nitrochinoxalin*, $C_9H_7O_4N_3$, durch Nitrieren des vorigen mit konz. HNO_3 + konz. H_2SO_4, blaßgelbe Krystalle; verfärbt sich bei 235° (*Na-Salz*, orange Nadeln). — *6.7-Dimethoxy-8-nitrochinoxalin*, bei der vorigen Rk., haarförmige Nadeln, F. 122—124°. — *6.7-Dimethoxy-8-aminochinoxalin*, $C_{10}H_{11}O_2N_3$, durch Red. des vorigen mit Fe u. Essigsäure oder aus 3.4.5-Triaminoveratrol (erhältlich durch Red. von 3.4.5-Trinitroveratrol mit Fe u. HCl in Ggw. von A.) u. Glyoxal–Na-Bisulfit, gelbe Nadeln, F. 107,5—108,5°. — *6.7-Dimethoxy-8-(N⁴-acetylsulfanilamido)-chinoxalin*, $C_{18}H_{18}O_5N_4S$, aus dem vorigen u. Acetylsulfanilsäurechlorid, blaßgelbe Krystalle, F. 238,5—239°. — *6.7-Dimethoxy-8-sulfanilamidochinoxalin*, $C_{16}H_{16}O_4N_4S$, durch Verseifen des vorigen mit HCl, blaßgelbe Prismen, F. 217,5 bis 218,5°. — *6.7-Dimethoxy-8-(β-diäthylaminoäthylamino)-chinoxalin*, $C_{16}H_{24}O_2N_4$, aus 6.7-Dimethoxy-8-aminochinoxalin u. β-Diäthylaminoäthylchloridhydrochlorid in Ggw. von Phenol u. Na-Phenolat, Fl., $Kp._{0,5}$ 175°. (J. org. Chemistry **12**. 522—34. Juli 1947. New York, N. Y., Columbia Univ.; Beverly Hills, Calif., Ehrlich Labor.) Nouvel. 3252

John R. Johnson, Aubrey A. Larsen, Ann D. Holley und **Koert Gerzon**, *Gliotoxin.* 7. Mitt. *Synthese von Pyrazinoindolon- und Pyridinoindolonderivaten.* (6. vgl. Dutcher, C. **1947**. 341.) Eine Anzahl von *Pyrazin-(1.2)-indolon-(1)*- u. *Pyridin-(3.4)-indolon-(1)*-derivv. wurde durch Ringschluß aus *2-Indolcarbonyl*derivv. von *α-Aminoacetalen* hergestellt. Eine Unterscheidung dieser beiden isomeren Typen wurde mit dem UV-Absorptionsspektr. vorgenommen; die Werte sind tabellar. u. kurvenmäßig wieder-

gegeben. Um hierfür Modellverbb. zu bekommen, wurde die Stellnug 1 bzw. 3 im Indolring methyliert, so daß der Ringschluß nur nach einer Seite möglich war. Allg. bildeten sich beide Isomere nebeneinander; so entstanden 20% des Pyridinderiv. bei der Behandlung des Acetals mit alkohol. HCl oder äther. H_2SO_4 neben dem Pyrazinderivat. Bei Verwendung von Methylaminoacetal u. α-Methylaminopropionacetal wurden ausschließlich Pyridone gebildet, was durch die Ggw. der N-Alkylgruppe hervorgerufen wurde. Die Darst. von N-alkylierten Indolopyrazinonen wurde nach dem Ringschluß nach allg. Meth. vorgenommen. So wurde mit Dimethylsulfat im alkal. Medium methyliert, wenn sich in Stellung 10 eine CH_3-Gruppe befand. Analog verhielten sich die entsprechenden Pyridinderivv., die in Stellung 9 eine CH_3-Gruppe besaßen. Diese Rk. scheint allg. Art zu sein, denn bei Behandlung der 10-methylierten Derivv. mit CH_2-ClCOOH wurde am N der Rest $-CH_2COOH$ eingeführt, ebenso ließ sich die 2-Diäthylaminoäthylgruppe über das Bromid einführen. Weiter wurde eine Synth. des 2.3-Dimethylpyrazino-(1.2)-indolons gefunden; in dieser Verb. scheint dasselbe C–N-Skelett wie im *Gliotoxin* u. *Desthiogliotoxin*, einem Abbauprod. des ersteren, vorzuliegen.

Versuche: *Aminoacetaldehyddiäthylacetal* (I), $C_6H_{15}O_2N$, nach Allen u. Clark (C. **1946**. I. 1211) aus Chlor- statt Bromacetal, $Kp._{732}$ 160,5 bis 161,5°; $[n]_D^{25} = 1{,}4182$; Ausbeute 40—50%. — *Methylaminoacetaldehyddiäthylacetal* II), $C_7H_{17}O_2N$, durch Erhitzen von wasserfreiem Methylamin, absol. A. u. Chloracetal 14 Stdn. in einer Bombe auf 140°, $Kp._{735}$ 164—165°; $[n]_D^{22} = 1{,}4140$; Ausbeute 40%. — *α-Brompropionaldehyddiäthylacetal*, $C_7H_{15}O_2Br$, aus Diäthylpropionacetal, $CaCO_3$ u. Br_2 unter Rühren u. Kühlung bei Tempp. nicht über 10°, $Kp._{20}$ 78—79°; $[n]_D^{20} = 1{,}441$; Ausbeute 70%. — *α-Aminopropionaldehyddiäthylacetal* (III), $C_7H_{17}O_2N$, aus vorst. Verb. durch Erhitzen mit NH_3 in absol. A. in einer Bombe auf 130° (12 Stdn.), $Kp._{43}$ 81—82°; $[n]_D^{20} = 1{,}418$. Ausbeute 55%. — *α-Methylaminopropionaldehyddiäthylacetal* (IV), $C_8H_{19}O_2N$, aus α-Brompropionacetal, absol. A. u. wasserfreiem Methylamin, $Kp._{26}$ 73—74°; $[n]_D^{20} = 1{,}415$; Ausbeute 40%. — *2-Indolcarbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{11}O_2N$, nach Cornforth u. Robinson (C. **1943**. II. 2151), aus o-Nitrotoluol u. Oxalsäureester; durch Verseifung *2-Indolcarbonsäure* (V), $C_9H_7O_2N$, F. 202—204°; Ausbeute 35%. — *3-Methylindol-2-carbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{13}O_2N$, aus Na-Äthylat, o-Nitrotoluol u. Oxalsäureester durch $^1/_4$ std. Erhitzen im Dampfbad, nach Kühlung u. öfterer Zugabe von CH_3J insgesamt 4 Tage gekocht, mit $NaHSO_3$ red., F. 134,5—136°, Ausbeute 20%; Hydrolyse ergab *3-Methylindol-2-carbonsäure* (VI), $C_{10}H_9O_2N$, F. 164—165°, Ausbeute 90—95%. — *1-Methylindolcarbonsäure* (VII), $C_{10}H_9O_2N$, aus dem α-Methyl-α-phenylhydrazon der Brenztraubensäure nach Johnson, Hasbrouck, Dutcher u. Brun (J. Amer. chem. Soc. **67**. [1945.] 423). — *Pyrazino-(1.2-a)-indol-1(2)-on* (VIII), $C_{11}H_8ON_2$, aus dem Säurechlorid von V in gekühltem absol. Ae. mit äther. Lsg. von I unter Bldg. von *2-Indolcarbonsäureamidoacetal* (aus A. Krystalle, F. 134—135°) u. Behandlung dieser Verb. mit konz. H_2SO_4 in absol. Ae., Nadeln aus A., F. 250—251°; Ausbeute 95%. — *Pyridino-(3.4-b)-indol-1 (2)-on* (IX), $C_{11}H_8ON_2$, bei der Darst. von VIII als Nebenprod. (ca. 20%), aus A. Krystalle, F. 251,5—252,5°. Es existiert noch eine höher schm. Form vom F. 260—261,5°. — *2-Methylpyrazino-(1.2-a)-indol-1 (2)-on* (X), $C_{12}H_{10}ON_2$, aus VIII in Na-Methylat-Lsg. mit Dimethylsulfat u. 10%ig. NaOH, Nadeln aus Methanol, F. 147—148°, korr.; Ausbeute 50%; oder aus VIII mit NaH in trockenem Bzl. u. CH_3J, blaßgelbe Krystalle, F. 145–146°, Ausbeute 85%. — *2-Methylpyridino-(3.4-b)-indol-1(2)-on* (XI), $C_{12}H_{10}ON_2$, aus II in trockenem Chlf. u. 2-Indolcarbonsäurechlorid, Krystalle aus Bzl. u. A., F. 264—265°; Ausbeute 75%. — *3-Methylpyrazino-(1.2-a)-indol-1 (2)-on* (XII), $C_{12}H_{10}ON_2$, aus III u. 2-Indolcarbonsäurechlorid in Ae. u. Behandlung des Zwischenprod. (aus A. Krystalle, F. 111,5—112,5°) mit äther. H_2SO_4, aus A. gelbe Nadeln, F. 253—254°. — *3-Methylpyridino-(3.4-b)-indol-1(2)-on* (XIII), $C_{12}H_{10}ON_2$, neben vorst. Verb., aus A. Krystalle, F. 267—268,5°. — *9-Methylpyridino-(3.4-b)-indol-1 (2)-on* (XIV), $C_{12}H_{10}ON_2$, nach Kermack, Perkin u. Robinson (J. chem. Soc. [London] **119**. [1921.] 1602; **121**. [1922.] 1872) mit 65%ig. Ausbeute aus I u. dem Chlorid von VII gewonnen, aus Bzl. u. A. Krystalle, F. 242—242,5°. — *10-Methylpyrazino-(1.2-a)-indol-1(2)-on* (XV), $C_{12}H_{10}ON_2$, aus I u. dem Chlorid von VI in äther. Lsg. (F. des 3-Methyl-2-indolcarbonylderiv. 116—118°) u. Cyclisierung mit Ae. u. konz. H_2SO_4, aus Methanol u. Bzl. gelbe Nadeln, F. 212—213°, Ausbeute 70%. — *2.3-Dimethylpyrazino-(1.2-a)-indol-1 (2)-on* (XVI), $C_{13}H_{12}ON_2$, aus XII mit NaH in Bzl.-Lsg. u. CH_3J, gelbe Krystalle aus A., F. 206—207,5°; Ausbeute 90%. — *2.3-Dimethylpyridino-(3.4-b)-indol-1(2)-on* (XVII), $C_{13}H_{12}ON_2$, aus IV u. 2-Indolcarbonsäurechlorid u. Ringschluß nach 3 Methoden, F. 291 bis 293° bzw. 303—304°. — *2.9-Dimethylpyridino-(3.4-b)-indol-1(2)-on* (XVIII), $C_{13}H_{12}ON_2$, durch Alkylierung von XIV mit Dimethylsulfat, Nadeln aus absol. A., F. 158,5—159°. — *2.10-Dimethylpyrazino-(1.2-a)-indol-1 (2)-on* (XIX), $C_{13}H_{12}ON_2$, aus II u. dem Chlorid von IV in äther. Lsg. u. Behandlung mit A. u. konz. HCl in der Hitze oder Behandlung

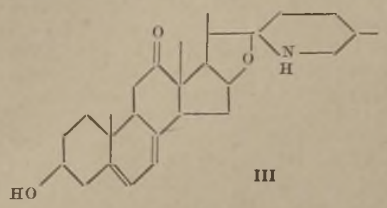
von **XV** mit CH_3ONa, Nadeln aus A. u. Bzl., F. 161,5—162°. — *2.3.9-Trimethylpyridino-(3.4-b)-indol-1 (2)-on* (**XX**), $C_{14}H_{14}ON_2$, aus dem Chlorid von **VII** u. **III** u. Behandlung des Rückstandes mit A. u. konz. HCl, Krystalle aus A. u. Methanol, F. 143—144°. — *2.3.10-Trimethylpyrazino-(1.2-a)-indol-1 (2)-on* (**XXI**), $C_{14}H_{14}ON_2$, aus **III** u. dem Chlorid von **VI** wie oben, gelbe Nadeln aus A., F. 201—202,5°. — *1 (2)-Oxopyrazino-(1.2-a)-indol-2-essigsäure* (**XXII**), $C_{13}H_{10}O_3N_2$, aus **VIII** mit methylalkohol. Lsg. von CH_3ONa u. $ClCH_2COOH$, oder mit NaH u. Chloressigsäuremethylester, Kristalle aus Methanol, F. 275—277°. — *2-(2'-Diäthylaminoäthyl)-10-methylpyrazino-(1.2-a)-indol-1 (2)-onhydrochlorid* (**XXIII**), $C_{18}H_{23}ON_3 \cdot HCl$, aus **XV** mit $NaNH_2$ in Bzl.-Lsg. bei 110° u. Zugabe von 2-Diäthylaminoäthylbromid in Bzl., Krystalle aus Butanol u. Aceton + Ae., F. 173 bis 174°. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2364—70. Okt. 1947. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Baker Labor. of Chem.) BECKER. 3252

Loren M. Long, *8-R-Thio- und 8-R-Sulfonylcaffeinderivate*. Aus 8-Chlorcaffein werden durch Umsetzung mit Mercaptanen in alkal. Lsg. 8-R-Thiocaffeine u. aus diesen durch Oxydation mit H_2O_2 in Eisessig–Acetanhydrid 8-R-Sulfonylcaffeine dargestellt. Alle Verbb. sind gegen elektr. induzierte Convulsionen unwirksam. — *8-Methylthiocaffein*, $C_9H_{12}O_2N_4S$, F. 185°. — *8-Methylsulfonylcaffein*, $C_9H_{12}O_4N_4S$, F. 219°. — *8-Äthylthiocaffein*, $C_{10}H_{14}O_2N_4S$, F. 138—139,5°. — *8-Äthylsulfonylcaffein*, $C_{10}H_{14}O_4N_4S$, F. 157,5°. — *8-n-Propylthiocaffein*, $C_{11}H_{16}O_2N_4S$, F. 131°. — *8-n-Propylsulfonylcaffein*, $C_{11}H_{16}O_4N_4S$, F. 133°. — *8-Isopropylthiocaffein*, $C_{11}H_{16}O_2N_4S$, F. 126—128°. — *8-Isopropylsulfonylcaffein*, $C_{11}H_{16}O_4N_4S$, F. 153°. — *8-n-Butylthiocaffein*, $C_{12}H_{18}O_2N_4S$, F. 70—73°. — *8-n-Butylsulfonylcaffein*, $C_{12}H_{18}O_4N_4S$, F. 127,5°. — *8-Benzylthiocaffein*, $C_{15}H_{16}O_2N_4S$, F. 149,5°. — *8-Benzylsulfonylcaffein*, $C_{15}H_{16}O_4N_4S$, F. 209°. — *8-Phenylthiocaffein*, $C_{14}H_{14}O_2N_4S$, F. 147°. — *8-Phenylsulfonylcaffein*, $C_{14}H_{14}O_4N_4S$, F. 230°. — *8-β-Amino-β-carboxyäthyl)-thiocaffein*, $C_{11}H_{15}O_4N_5S$, aus Chlorcaffein u. Cystein, F. 297° (Zers.) (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2939—41. Dez. 1947. Detroit, Mich., Res. Labor. of Parke, Davis & Co.) BOIT. 3252

E. V. White, *Isolierung von l-Arabinose*. Roher „Mesquite"-syrup wird bei 90° mit 0,15 n. H_2SO_4 über 36 Stdn. hydrolysiert. Die Lsg. wird alsdann mit $BaCO_3$ neutralisiert u. nach Filtration gegen ein gleiches Vol. dest. W. dialysiert. Das Dialysat wird nach 24 Stdn. durch frisches W. ersetzt u. dieser Prozeß mehrere Male wiederholt. Die vereinigten Dialysate werden im Vakuum eingeengt u. mit A. bis zu einer Konz. von 85% versetzt. Nach Zentrifugieren u. erneutem Einengen wird aus dem anfallenden Syrup *l-Arabinose* durch Zusatz von A. mit einer Ausbeute von 75% gefällt. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 715. März 1947. Moseow, Id., Univ.) PÖHLS. 3400

Walter A. Jacobs und **Charles F. Huebner**, *Veratrum-Alkaloide*. 27. Mitt. *Weitere Untersuchungen an Jervin*. (26. vgl. C. **1948**. I. 1322; 28. vgl. C. **1949**. II. 1202.) *Jervin* (I), $C_{27}H_{39}O_3N$, läßt sich durch Al-tert. Butylat + Aceton oder durch Cu-Pulver (290°) zum Keton Δ^4-*Jervon*, $C_{27}H_{37}O_3N$, F. 193—194°, $[\alpha]_D = +28{,}3°$ (A.) (*Oxim*, $C_{27}H_{38}O_3N_2$, F. 287—289°), oxydieren, aus dem durch Red. mit Al-Isopropylat das mit I doppelbindungsisomere Δ^4-*Jervin*, $C_{27}H_{39}O_3N$, schm. unvollständig bei 203—207° wahrscheinlich ein Gemisch der 3α(OH)- u. 3β(OH)-Epimeren, erhalten wird, welches tiefpurpurne Farbrk. mit Trichloressigsäure gibt. Diese Reaktionsfolge zeigt die 3-Oxy-Δ^5-Steroidstruktur von I an. Die Hydrierung von I mit PtO_2 in A. führt zu *Dihydrojervin*, $C_{27}H_{41}O_3N$, F. 248—251°, $[\alpha]_D = -83°$ (A.) (*N-Acetylderiv.*, $C_{29}H_{43}O_4N$, F. 256—259; *O,N-Diacetylderiv.*, $C_{31}H_{45}O_5N$, F. 210—212°), das sich in Essigsäure weiter zu *Tetrahydrojervin*, $C_{27}H_{43}O_3N$, F. 216—221°, $[\alpha]_D = -18°$ (A.), (*N-Acetylderiv.*, $C_{29}H_{45}O_4N$, F. 266—269°), hydrieren läßt. Na in Butanol red. eine in I direkt nicht nachweisbare CO-Gruppe u. hydriert eine Doppelbindung unter Bldg. von α-*Dihydrojervinol*, $C_{27}H_{43}O_3N$, F. 223 bis 225°, $[\alpha]_D = -107°$ (A.) (*N-Acetylderiv.*, $C_{29}H_{45}O_4N$, F. 150—151°). Dihydrojervin liefert bei dieser Behandlung unter Red. der CO Gruppe ein isomeres β-*Dihydrjoervinol*, $C_{27}H_{43}O_3N$, F. 286—289°, $[\alpha]_D = -4°$ (A.), welches sich mit PtO_2 in Essigsäure zu dem auch aus Tetrahydrojervin mit Na in Butanol erhältlichen *Tetrahydrojervinol* $C_{27}H_{45}O_3N$, F. 294—296°, $[\alpha]_D = +48{,}5°$ (A.), hydrieren läßt. Die Hydrierung von α-Dihydrojervinol in Essigsäure führt zu keinem krist. Produkt. *Isojervin* (II), welches gegenüber I eine zusätzliche OH-Gruppe besitzt (*N-Acetylderiv.*, $C_{29}H_{41}O_4N$, F. 202—203°; *Triacetylderiv.*, $C_{33}H_{45}O_6N$, F. 192—193°), wird durch Na in Butanol zu *Dihydroisojervinol*, $C_{27}H_{43}O_3N$, F. 135—140° ($[\alpha]_D = +84°$ (A.), *Hydrochlorid*, $C_{27}H_{43}O_3N \cdot HCl$, F. 315—320°), reduziert. Gegenüber katalyt. erregtem H ist II sehr beständig; lediglich in A. + HCl erfolgt mit PtO_2 langsame Red. zu *Hexahydro-* (oder *Oktahydro)-desoxyisojervin*, $C_{27}H_{46(47)}O_2N$, F. 218—220°, $[\alpha]_D = +26°$ (A.). Auf Grund dieser Reduktionsverss. ist in I eine doppeltungesättigte $\Delta\alpha,\beta$-Ketongruppierung oder 2 konjugierte Doppelbindungen u. eine isolierte CO-Gruppe anzunehmen. Das 3. O-Atom ist wahr-

scheinlich oxydisch gebunden u. mit der bas. Seitenkette des Mol. verknüpft. **III** stellt eine der diskutierten Strukturformeln für **I** dar, wobei die Stellung der CO-Gruppe noch ungewiß ist. Bei der Isomerisierung zu **II** könnte durch Öffnung der Oxydbrücke eine neue OH-Gruppe u. eine zusätzliche, mit den beiden vorhandenen ein aromat. Syst. bildende Doppelbindung entstehen. — *Pseudojervin* läßt sich als Acetat in A. mit PtO_2 zu Dihydropseudojervin hydrieren, welches bei der Hydrolyse mit HCl Dihydrojervin liefert. Pseudojervin ist demnach ein I-Glucosid; das bei seiner Hydrolyse erhaltene **II** verdankt seine Entstehung einer Umlagerung des ursprünglich vorhandenen **I** durch die angewandte Säure. — Die Absorptionsspektren der beschriebenen Verbb. werden diskutiert. (J. biol. Chemistry **170**. 635—52. Sept. 1947. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.)

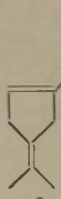


III

BOIT. 3500

Harry Schmidt, *Untersuchung der hochsiedenden Anteile des spanischen Eucalyptusöls von E. globulus*. Das rotbraune Eucalyptusöl von Eucalyptus globulus enthält 60% *Cineol*, 5—10% veresterte u. freie Alkohole u. 5% Carbonylverbb., der Rest sind KW-stoffe der Terpen- u. Sesquiterpenreihe, hauptsächlich *Pinen* u. *Bromadendren*. Vf. hat die Nachläufe des Öls fraktioniert dest., wobei sich aus den letzten Fraktionen *Terpenhydrat* abschied, die in dem Destillat befindlichen Carbonylverbb. über die Hydrosulfensäuren abgetrennt u. diese fraktioniert, erst Soda-, dann laugenalkal. mit Dampf destilliert. Außer den früher nachgewiesenen (C. **1944**. II. 945) *Myrtenal* u. Pinocarvon wurden dabei *l-Carvon*, *Verbenon* u. *Tetrahydrocuminaldehyde* isoliert. In den letzten Fraktionen der laugenalkal. Dest. ist ein neues keton. $C_{10}H_{14}O$ (**I**) angereichert, das nach Unters. des Vf. *3-Isopropyliden-1-acetylcyclopenten-(5)* ist. **I** unterscheidet sich durch seinen anis- u. kümmelartigen Geruch von Pinocarvon. (Chem. Ber. **80**. 528—33. Dez. 1947. Miltitz bei Leipzig, Schimmel & Co.) KRESSE. 3550

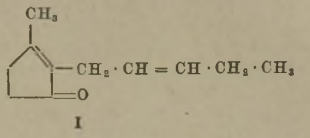
Harry Schmidt, *3-Isopropyliden-1-acetylcyclopenten-(5), ein neuer Bestandteil des spanischen Eucalyptusöls von E. globulus*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Konst. des aus den Nachläufen des Öls von E. globulus gewonnenen neuen Ketons **I** als *3-Isopropyliden-1-acetylcyclopenten-(5)* bestimmten Vf. durch Hydrierung von **I** zu *3-Isopropyl-1-acetylcyclopentan* (**II**), das mit aus *Isocampher* u. *Pinolon* dargestellten Prodd. verglichen wurde. Je nach dem angewandten Katalysator entstanden dabei wahrscheinlich Stereoisomere. **II** wurde weiterhin zu *3-Isopropylcyclopentancarbonsäure-(1)* (**III**) oxydiert. Die Lage der Doppelbindungen in **I** wurde durch Red. zu einem *Alkohol*, $C_{10}H_{18}O$ u. deren Oxydation zu *Pinolon* bestimmt, die Konjugation der einen Doppelbindung zur Carbonylgruppe geht auch aus der Molrefr. der Bldg. eines Oxyds u. der Rk. mit Na_2SO_3 hervor, für die semicycl. Lage der 2. Doppelbindung spricht die opt. Inaktivität von **I**. — Beim Regenerieren von **I** aus seinem Semicarbazon mit H_2SO_4 entsteht ein dunkelfarbiges, isomeres Keton mit sehr hoher Exaltation. — **I**, $C_{10}H_{14}O$, F. +5,2°, $D._{15}$ = 0,9534 $[\alpha]_D = \pm 0°$, n_D^{02} = 1,49169; *Semicarbazon*, $C_{11}H_{17}ON_3$, Nadeln aus Methanol, F. 202°; *Oxim*, $C_{10}H_{15}ON$, Prismen aus Methanol, F. 66—67°. — Bei Spaltung des Semicarbazons mit 20%ig. H_2SO_4 wurde ein dunkelbraunes *Öl* erhalten, stark sauerstoffempfindlich, anisartiger Geruch, $D._{15}$ = 0,969, n_D^{20} = 1,51148, *Semicarbazon*, $C_{11}H_{17}ON_3$, aus Methanol, F. 215°. **II**, $C_{10}H_{18}O$, a) durch Hydrierung von **I** in A. bei Ggw. von Ni bei 100°, nach Amylacetat riechendes Öl, Kp. 212°, $D._{20}$ = 0,892, n_D^{20} = 1,44902; *Semicarbazon*, $C_{11}H_{21}ON_3$, Blättchen aus verd. Methanol, F. 156—157°, b) bei Ggw. von Pd-Tierkohle, Kp. 211°, $D._{20}$ = 0,899, n_D^{20} = 1,44802; *Semicarbazon*, Blättchen aus Methanol, F. 163°. — **III** aus **II**(a) durch Schütteln mit NaOBr-Lsg., Kp.$_8$ 120—122°, $D._{15}$ = 0,9879, n_D^{20} = 1,45632; *Amid*, $C_9H_{17}ON$, aus **III** durch Stehenlassen mit $SOCl_2$ u. Gießen des Reaktionsprod. in konz. NH_3, Blättchen aus 50%ig. Methanol, F. 164—165°. — *Pinolol*, $C_{10}H_{18}O$, aus **I** mit Na in feuchten Ae., $D._{15}$ = 0,926, n_D^{20} = 1,47769, $[\alpha]_D = \pm 0°$; durch Oxydation des Alkohols mit BECKMANN-Mischung entstand *Pinolon*. *Oxyd* von **I**, $C_{10}H_{14}O_2$, aus **I** in Methanol mit alkal. H_2O_2, $D._{15}$ = 1,043, n_D^{20} = 1,47830; *Semicarbazon*, aus Methanol, F. 181°. (Chem. Ber. **80**. 533—38. Dez. 1947.) KRESSE. 3550



I

Harry Schmidt, *Zur Kenntnis des Pfefferminzöls. Vorkommen von Jasmon im ätherischen Öl von Mentha piperita L.* Die Nachläufe von amerikan., russ., italien. u. bulgar. Pfefferminzöl enthalten verschied. Stoffe, deren würziger Geruch wesentlich zu dem feinen Aroma des Gesamtöls beiträgt. Vf. hat nach bekannten Methoden

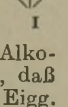
einzelne Verbb. aus den Nachläufen abgetrennt, danach enthalten diese allg. an Phenolen *Thymol*, F. 49°, u. *Carvacrol*, $D._{15} = 0{,}989$, $n_D^{20} = 1{,}51907$, *α-Naphthylurethan*, F. 281°, an Alkoholen außer *l-Menthol* eine Mischung von bicycl. *Sesquiterpenalkoholen*, $C_{15}H_{26}O$, die eine Doppelbindung enthielten, an Carbonylverbb. *l-Menthan*, *Jasmon* (I, $C_{11}H_{16}O$, $D._{15} = 0{,}943-0{,}947$; $n_D^{20} = 1{,}4988-1{,}4998$, *Semicarbazon*, $C_{12}H_{19}ON_3$, aus Methanol, F. 207—208°) u. ein neues *Sesquiterpenketon*, $C_{15}H_{24}O$, $D._{16} = 0{,}9497$, $[\alpha]_D^{20} = +3°$, $n_D^{20} = 1{,}49980$, das kein festes Semicarbazon liefert u. einen an Kamille erinnernden Geruch besitzt, an KW-stoffen *l-Caryophyllen*, Kp.$_{760}$ 254—257°, $D._{16} = 0{,}909-0{,}910$, $n_D^{20} = 1{,}5004-1{,}5027$, $[\alpha]_D = -22°$, *Hydrat*, F. 94°, u. bicycl. *Sesquiterpen* (II), $C_{15}H_{24}$, Kp.$_{360}$ 264—266°, $D._{15} = 0{,}928-0{,}929$, $[\alpha]_D = +28°\,54'$, $n_D^{20} = 1{,}5064$. Daneben waren *Menthofuran*, bes. in amerikan. Originalöl, reichlich vorhanden, *Cineol* fehlte nur im japan. Öl (*Resorcinverb.*, F. 81°), außerdem wurden eine ungesätt. *Ocantsäure* gefunden, die beim Hydrieren *Caprylsäure* lieferte. I, das im Öl von Mentha piperita nur in geringer Menge (unter 0,1%) vorkommt, ist nach Ansicht des Vf. ein charakterist. u. äußerst richtiger Geruchs- u. Geschmacksträger dieses Öls, sein Vorkommen ist überraschend, da kein biogenet. Zusammenhang mit den übrigen Bestandteilen besteht. — II gibt mit wenig Bromlsg. eine tiefrote Färbung, bei Hydrierung entsteht ein *KW-stoff*, $C_{15}H_{28}$, $D._{15} = 0{,}901$, $[\alpha]_D = -8°$, $n_D^{20} = 1{,}48712$. (Chem. Ber. **80**, 538—46. Dez. 1947.)



I

KRESSE. 3550

Harry Schmidt, *Zur Raumisomerie in der Pinanreihe.* 6. Mitt. *cis- und trans-δ-Pinen.* (5. vgl. C. **1945**. II. 1490.) Aus den p-Toluolsulfonsäureestern der stereoisomeren *Pinocampheole* entstanden mit Na-Alkoholat Gemische, die *δ-Pinen* (I) neben viel *α-Pinen* (II), höher sd. monocycl. KW-stoffe, Ausgangsalkohole u. deren unter WALDENscher Umkehrung entstandene Äthyläther enthielten. Der Anteil an I u. II in diesen Gemischen konnte durch Oxydation mit $KMnO_4$ zu *Pinocampher-säure* bzw. *Pinensäure* u. deren Best. durch Titration mit Hydroxylamin ermittelt werden. Durch fraktionierte Dest. des Reaktionsprod. aus *Pinocampheol* (F. 67°) wurde fast reines I erhalten, das wie der Ausgangsalkohol *trans*-Konfiguration besitzen muß. *Cis*-I konnte durch therm. Zers. der Xanthogensäureester von *Isoverbanol* u. *Neoisoverbanol* (vgl. SCHULZ u. DOLL, C. **1944**. II. 755) erhalten werden, die p-Toluolsulfonsäure dieser Alkohole verharzen bei der Rk. mit Na-Alkoholat; Vgl. von *cis-* u. *trans*-I zeigt, daß hier die AUWERS-SKITAsche Regel Gültigkeit besitzt, *Cis*-I stimmt in seinen Eigg. nahezu mit den von TODENHÖFER (Diss. Göttingen **1926**, 23) aus der *α-Verbanon*-Ammoniumbase erhaltenen KW-stoff überein. — *Cis-* u. *trans-I* können zu *Pinanen* (III) hydriert werden, die angenähert gleiche Drehung aufweisen u. ungefähr 10° höher als die I sieden. Aus den Drehwerten kann geschlossen werden, daß die Lage der Methylgruppe im Pinenskelett keinen großen Einfluß auf die Symmetrie des Gesamtmol. besitzt, da bei I Veränderung der Lage dieser Methylgruppe während der Hydrierung ausgeschlossen ist. Das Verh. der Kpp. von I u. II erinnert an die analogen *p-Menthane* u. *p-Menthene*. — *p-Toluolsulfonsäureester* der Pinocampheole, aus den Alkoholen in Pyridin mit p-Toluolsulfochlorid durch Stehenlassen unter Eiskühlung, aus *d-Pinecampheol* (F. 67°) Prismen aus PAe., F. 72—73°, $[\alpha]_D = +52°$ (A., 10%); aus *l-Neopinocampheol* (F. 27°), aus PAe., F. 73°, $[\alpha]_D = \pm 0°$, aus *d-Neoisopinocampheol* (F. 48°), Prismen, F. 73°, $[\alpha]_D = \pm 0°$, der Ester aus *l-Isopinocampheol* zers. sich bei der Isolierung. — *trans*-I, $C_{10}H_{16}$, aus den Estern durch Erwärmen mit Na-Alkoholat u. fraktionierte Dest., reinstes Prod. Kp.$_{760}$ 157—158°, $D._{20} = 0{,}863$, $n_D^{20} = 1{,}46710$, $[\alpha]_D = -93°$. — *cis*-I, aus α-Isoverbanol oder d-Neoisoverbanol in Toluol mit Na, CS_2 in PAe., CH_3J, Abdest. der Lösungsm. u. therm. Zers. des gebildeten Xanthogenats, Kp.$_{760}$ 159 bis 161°, $D._{20} = 0{,}867$, $[\alpha]_D = +51°$, $n_D^{20} = 1{,}46964$. — *p-Toluolsulfonsäureester* des *d-Neoisoverbanols*, aus PAe., F. 114°, $[\alpha]_D = -8°$ (Aceton, 5%). — III, $C_{10}H_{12}$, aus den I in Ae. bei Ggw. von Ni bei 60 at u. 90—100°, a) trans-Verb. Kp.$_{760}$ 165—166,5°, $D._{20} = 0{,}8558$, $[\alpha]_D = +2383°$, $n_D^{20} = 1{,}46181$; b) cis-Verb. Kp.$_{760}$ 167—168°, $D._{20} = 0{,}8590$, $[\alpha]_D = +30{,}85$, $n_D^{20} = 1{,}46325$. (Chem. Ber. **80**, 520—27. Dez. 1947. Miltitz bei Leipzig, Schimmel & Co.)

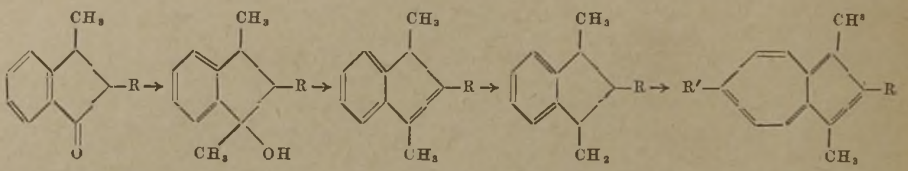


I

KRESSE. 3550

Pl. A. Plattner, A. Fürst und **K. Jirasek**, *Zur Kenntnis der Sesquiterpene.* 79. Mitt. *Im Fünfring mehrfach substituierte Azulene.* (78. vgl. C. **1948**. II. 79.) *1.3-Dimethylazulen* (I) u. *1.2.3-Trimethylazulen* (II) sowie die *1.2.3-Trimethylazulen-6-carbonsäure* (III) wurden neu synthetisiert u. ihre Absorption im Sichtbaren untersucht. I zeigt von allen Alkylazulenen die langwelligste Absorption. Es wird vorgeschlagen, an Stelle der bisher verwendeten Banden die Bande Nr. 5 zur Berechnung der Absorptionsverschiebung bei

Dimethylazulenen infolge Methylgruppensubstitution) zu benutzen. Die Verschiebung beträgt für eine CH-Gruppe in Übereinstimmung mit den früher gegebenen Werten $-800\ cm^{-1}$. Die schwierigere Einordnung des **II** in eine bestimmte Spektralgruppe wird versucht. Die Verschiebung der Banden gegenüber 1.2-Dimethylazulen u. 2-Methylazulen entspricht in Richtung u. Größenordnung dem Wert $-800\ cm^{-1}$. — Die Synth. des **I** geht vom *3-Methylindanon* (**IV**) aus, das mit CH_3MgBr in das *1.3-Dimethylindanol-(1)* (**V**) übergeführt wird, das nach W.-Abspaltung zum 1.3-Dimethylinden (**Va**), Hydrierung zum *1.3-Dimethylindan* (**VI**), Umsetzung mit Diazoessigester, Verseifung u. Dehydrierung **I** ergab. — **II** u. **III** entstanden, ausgehend vom *α.β-Dimethyldihydrozimtsäurechlorid* (**VII**) durch dessen Cyclisierung mit $AlCl_3$ zum *2.3-Dimethylindanon-(1)* (**VIII**), Behandlung mit CH_3MgJ, W.-Abspaltung zum *1.2.3-Trimethylinden* (**IX**) u. Hydrierung zum *1.2.3-Trimethylindan* (**X**), durch Anlagerung von Diazoessigester, Verseifung u. Dehydrierung.

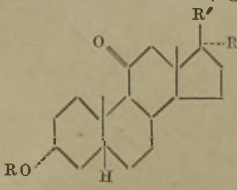


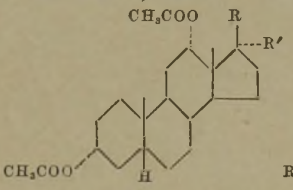
IV R = H; **VIII** R = CH_3 — **V** — **Va** R = H; **IX** R = CH_3 — **VI** R = H; **X** R = CH_3 — **I** R = H, R' = H; **II** R = CH_3, R' = H; **III** R = CH_3, R' = COOH

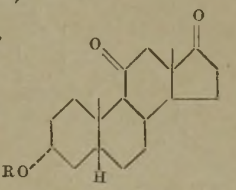
Versuche: *3-Methylindanon-(1)* (**IV**), $C_{10}H_{10}O$, aus *β*-Methyldihydrozimtsäure über das Chlorid mit $AlCl_3$ in Bzl., Kp.$_{14}$ 129—131°, oder aus Bzl. u. Crotonsäurechlorid über das daraus entstehende *Crotonylbenzol*, das mit $AlCl_3$ 6 Stdn. auf 110° erwärmt wurde, Kp.$_{12}$ 118—122°, $n_D^{20} = 1{,}5557$; *Semicarbazon*, F. u. Misch-F. 213°. — *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{14}O_4N_4$, F. 252—253°; *Oxim*, $C_{10}H_{11}ON$, Krystalle aus A. + W., F. 98—99°. — *1.3-Dimethylindanol-(1)* (**V**), $C_{11}H_{14}O$, aus **IV** mit CH_3 MgBr in Ae., Krystalle aus Ae., dann PAe., F. 72°. — *1.3-Dimethylinden* (**Va**), $C_{11}H_{12}$, aus **V** durch Dest. mit $KHSO_4$, Kp.$_{40}$ 116°, $n_{D13} = 1{,}5509$. — *1.3-Dimethylindan* (**VI**), aus **Va** mit PtO_2–H_2 in A., Kp.$_{15}$ 103°. — *1.3-Dimethylazulen* (**I**), $C_{12}H_{12}$, aus **VI** nach dreimaligem Erhitzen mit jeweils neuem Diazoessigester, Dest. bis 125° im Hochvakuum (verworfen), Dehydrierung des Rückstandes mit Pd-Kohle, Extraktion mit Phosphorsäure, Extraktion dieser Lsg. mit Ae. u. Reinigung über das Trinitrobenzolat, blaue Krystalle aus A. bei —30°, F. 54°, Schmelze blaugrün; *Trinitrobenzolat*, $C_{18}H_{15}O_6N_3$, F. 164—166; *Pikrat*, $C_{18}H_{15}O_7N_3$, F. 134—136°. — *α.β-Dimethyl-β-oxydihydrozimtsäureäthylester*, aus Aceto*m*phenon mit α-Brompropionsäureäthylester u. Zn in Ae., Kp.$_{11}$ 135—139°. — *α.β-Dimethylzimtsäure*, aus vorst. durch W.-Abspaltung mit Benzolsulfonsäure, $KHSO_4$ oder Jod (beste Ausbeute) durch Erhitzen (3 Stdn., 140—160°) zum α.β-Dimethylzimtsäureäthylester, Kp.$_2$ 122—126°, u. Verseifung mit wss.-methanol. NaOH. — *α.β-Dimthyldihydrozimtsäure*, $C_{11}H_{14}O_2$, aus dem K-Salz der vorst. mit Raney-Ni-H_2 in A., Krystalle Caus PAe., nach Sublimation, F. 132°; *Amid*, F. 132°. — *2.3-Dimethylindaon* (**VIII**), $C_{11}H_{12}O$, aus Dimethyldihydrozimtsäure über deren mit $SOCl_2$ in Bzl. bereitetes *Chlorid* (Kp.$_{10}$ 112°) durch Cyclisierung mit $AlCl_3$ in Ligroin, nach W.-Dampfdest. u. Dest., Kp.$_{10}$ 116—117°, $D.^{17}_4 = 1{,}0402$, $n_D^{17} = 1{,}5449$; *Semicarbazon*, $C_{12}H_{15}ON_3$, Krystalle aus A., F. 199°. — *1.2.3-Trimethylinden* (**IX**), $C_{12}H_{14}$, aus **VIII** mit CH_3MgJ in Ae. unter starkem Rühren über das nicht genauer untersuchte *1.2.3-Trimethylindanol(1)*, F. 70 bis 73° nach dessen Dehydratisierung mit etwas Jod (2 Stdn., 150°) u. Dest., Kp.$_{11}$ 100 bis 103°, $D.^{15}_4 = 0{,}9749$, $n_D^{15} = 1{,}5541$. — *1.2.3-Trimethylindan* (**X**), $C_{12}H_{16}$, aus **IX** mit Raney-Ni-H_2 in A., Kp.$_{10}$ 94—96°, $D.^{17{,}5} = 0{,}9360$, $n_D^{17{,}5} = 1{,}5218$. — *1.2.3-Trimethylazulen* (**II**), aus **X** durch mehrfache Behandlung mit Diazoessigester (4 Stdn. 130—165°) nach Entfernung unveränderten **X** u. Dest. bei 80—150°, Verseifung des Anlagerungsprod. (Kp.80—150°) mit wss.-alkoh. NaOH, Trennung in Säuren u. Neutralteil, Dehydrierung der Säuren mit Pd-Kohle, Extraktion der PAe-Lgs. mit Phosphorsäure, Verdünnen mit W., Extraktion mit Ae. u. Abtrennung der Säure (**III**) über das Trinitrobenzolat nach dessen chromatograph. Zerlegung an Al_2O_3. Nur als *Pikrat*, $C_{19}H_{17}O_7N_3$, F. 160° u. *Trinitrobenzolat*, $C_{19}H_{17}O_6N_3$, schwarze Nadeln aus A., F. 181 bis 182°, charakterisiert. — *1.2.3-Trimethylazulen-6-carbonsäure* (**III**), $C_{14}H_{14}O_2$, aus den sauren Anteilen der Dehydrierung, grüne Krystalle aus A., F. 245° (im Vakuum), lösl. mit blauvioletter Farbe. (Helv. chim. Acta **30**, 1320—1329. 1/8. 1947. Zürich, ETH, Organ.-chem. Labor.) Offe. 3550

Karl Wülfert, *Untersuchungen über die Reaktion von Zimmermann.* Vf. untersucht die Abhängigkeit der Intensität des bei der ZIMMERMANN-Rk. entstehenden Farbstoffs von der Zeit. Die von ihm angegebene Meth. zur quantitativen Best. von 17-Ketosteroiden unterscheidet sich von den bekannten Vorschriften (s. ZIMMERMANN, C. **1945.** I. 304 u. CAHEN u. SALTER, J. biol. Chemistry **152.** [1944.] 489) durch Extraktion des Farbstoffs mit Ae., wobei die Farbintensität nach 90 Min. ein Maximum erreicht. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi **7.** 127—30. Okt. 1947. [Orig.: engl.] Oslo, Veterinärhochsch., Physiol. Inst.) FAILER. 3650

Lewis Hastings Sarett, *Die Oxydation von 20-Ketopregnan mit Benzoepersäure.* Vff. oxydierten Pregnan-3(α)-ol–11.20-dionacetat (I), Pregnan-3(α)-ol-11.20-dionbenzoat (VI) u. Pregnan-3(α).12(α)-diol-20-ondiacetat (IV) mit Benzoepersäure zu den entsprechenden 17(α)-Acetoxyderiv. (II, VII, V). Progesteron wird dabei vorzugsweise in Ring A oder B oxydiert (BÖESEKEN u. KREMER, C. **1931.** II. 2320, BURCKHARDT u. REICHSTEIN, **1942.** II. 2149 u. **1943.** I. 1055). — VII konnte durch partielle Hydrolyse übergeführt werden in *Äthiocholan-3(α).17(α)-diol-11-on-3-benzoat* (VIII), das mit CrO_3 weiter oxydiert wurde zu *Äthiocholan-3(α)-ol-11.17-dionbenzoat* (IX), u. damit die Struktur von VII bewies. — Zur Konfigurationsbestimmung der OH-Gruppe an C 17 wurde Äthiocholan-3(α)-ol-11.17-dionacetat (III) partiell hydriert u. das Reaktionsprod. nach anschließender Acetylierung als identisch mit II befunden. In Analogie zu der Red. von Δ^5-Androsten-3(β)-ol-17-on kann dem C 17-Substituent die trans-Konfiguration zugewiesen werden (vgl. C. RUZICKA u. GOLDBERG, **1936.** I. 3519).







I R = $CH_3 \cdot CO$; R′ = $CH_3 \cdot CO$; R″ = H
II R = $CH_3 \cdot CO$; R′ = H; R″ = $CH_3 \cdot COO$
VI R = $C_6H_5 \cdot CO$; R′ = $CH_3 \cdot CO$; R″ = H
VII R = $C_6H_5 \cdot CO$; R′ = H; R″ = $CH_3 \cdot COO$
VIII R = $C_6H_5 \cdot CO$; R′ = H; R″ = OH

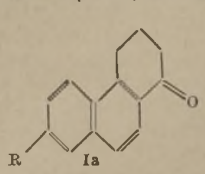
IV R = $CH_3 \cdot CO$; R′ = H
V R = H; R′ = $CH_3 \cdot COO$

IX R = $C_6H_5 \cdot CO$
III R = $CH_3 \cdot CO$

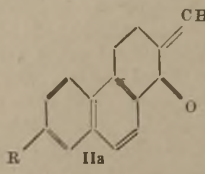
Versuche. *Äthiocholan-3(α).17(α)-diol-11-ondiacetat* (II), $C_{23}H_{34}O_5$, aus Pregnan-3(α)-ol-11.20-dionacetat (I) + Benzoepersäure in Chlf. (25—30°, 8 Tage) oder aus Äthiocholan-3(α)-ol-11.17-dionacetat (III) in Eisessig durch Red. mit PtO_2, Krystalle aus PAe. u. Methanol, F. 180—181°, Ausbeute 85%. — *Äthiocholan-3(α).17(α)-diol-11-on*, $C_{19}H_{30}O_3$, aus II durch $^1/_2$std. Kochen mit 0,5 n methanol. KOH, Krystalle aus verd. A., F. 254—255°, $[\alpha]_D^{25} = +61°$ (c = 0,7; Aceton). — *Äthiocholan-3(α).12(α).17(α)-triol*, $C_{19}H_{32}O_3$, aus Pregnan-3(α).12(α)-diol-20-on-diacetat in Chlf. mit Benzoepersäure (25—30°, 10 Tage) u. anschließender Verseifung ($^1/_2$ Stde.) mit 2 n methanol. KOH. Extraktion mit Aether-Essigester, Nadeln, F. 110—135° (Erstarrung) 235 bis 236°. — *Äthiocholan-3(α).12(α).17(α)-trioltriacetat* (V), $C_{25}H_{38}O_6$, aus dem vorigen mit Pyridin + Essigsäureanhydrid (1 Stde.), Krystalle aus verd. Methanol, F. 132—133°, $[\alpha]_D^{25} = +74°$ (c = 0,8; Aceton). — *Pregnan-3(α)-ol-11.20-dionbenzoat* (VI), $C_{28}H_{36}O_4$, aus Pregnan-3(α)-ol-11.20-dion in Pyridin + Benzoylchlorid beim Erwärmen (10 Min.), aus Methanol, F. 154—155°. — *Äthiocholan-3(α).17(α)-diol-11-on-3-benzoat-17-acetat* (VII), $C_{28}H_{36}O_5$, aus VI in Chlf. + Benzoepersäure (25—30°, 10 Tage im Dunklen), Reinigung durch Chromatographie, aus Methanol, F. 156—157°. — *Äthiocholan-3(α).17(α)-diol-11-on-3-benzoat* (VIII), $C_{26}H_{34}O_4$, aus VII in Bzl. durch Behandlung mit 1 n methanol. KOH (25°, 10 Min.), aus PAe. u. Methanol, F. 223—224°. — *Äthiocholan-3(α)-ol-11.17-dionbenzoat* (IX), $C_{26}H_{32}O_4$, aus VIII in 95%ig. Essigsäure mit CrO_3 in wenig W. (Zimmertemp., 1 Stde.), aus A., F. 226—227°. Benzoylierung in Pyridin. — Einwirkung von Benzoepersäure auf Progesteron gibt die Verb. vom F. 162—171°. (J. Amer. chem. Soc. **69.** 2899—2901. Nov. 1947. Rahway, N. J., Res. Labor., von Merck & Co.) MOHR. 3700

William S. Johnson, Jack W. Petersen, und **C. David Gutsche,** *Eine neue Synthese von den Steroiden verwandten kondensierten Ringsystemen. Die 17-Equilenone. Eine Totalsynthese des Equilenins.* Vorvers. ergaben, daß in das 2-Methyl-1-oxo-2-carbomethoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren durch STOBBE-Kondensation mit Bernsteinsäureester (vgl. C. **1947.** 194) keine Propionsäureseitenkette eingeführt werden kann, da die Carbomethoxygruppe während der Rk. abgespalten wird. Vff. gehen deshalb

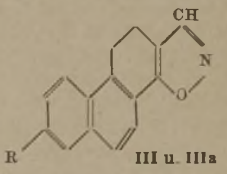
von dem entsprechenden Nitril aus. Die Synth. des *2-Cyan-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrens* (**IV**) (vgl. C. **1947**. I. 336) wird verbessert. Aus **IV** oder aus 10.11-Dihydrophenanthro-(2.1-d)-isoxazol (**III**), der Vorstufe von **IV**, entsteht durch Methylierung



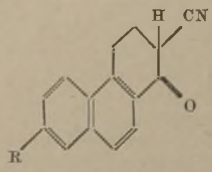
Ia



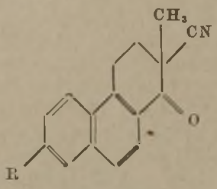
IIa



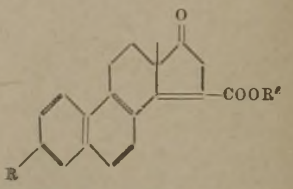
III u. IIIa



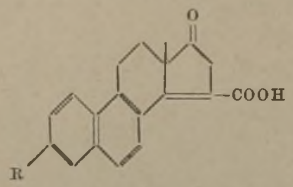
IV u. IVa



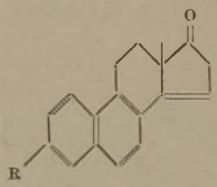
V u. Va



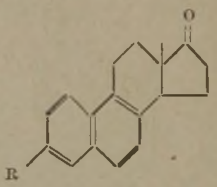
VI, VIa, VIb u. VIc



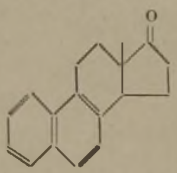
VII u. VIIa



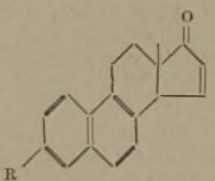
VIII u. VIIIa



IX u. IXa

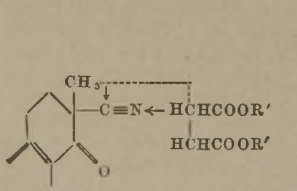


X

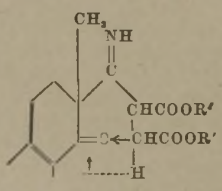


XI u. XIa

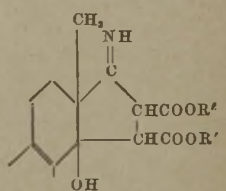
III—IX u. XI R = H; Ia—IXa u. XIa R = OCH_3; VIa R' = CH_3, b R' = C_2H_5, c R' = C_4H_9



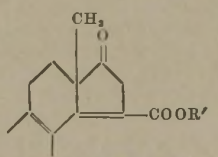
A



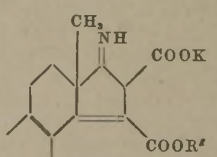
B



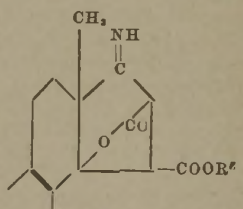
C



F



E



D

HCl

2-Methyl-2-cyan-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (**V**). Die Methylierung am C-Atom wird durch negative ZEISEL-Rk. u. durch erschöpfende alkal. Hydrolyse bewiesen. Die dabei entstehende *α-Methyl-γ-[2-carboxynaphthyl-(1)]-buttersäure*, F. 160—161°, ist

verschied. von der bei O-Methylierung zu erwartenden γ-[2-Carboxynaphthyl-(1)-buttersäure, F. 174,5—176° (vgl. C. **1947**. 338). Die Rk. von **V** mit Bernsteinsäureäthylester gibt *14.15-Dehydroequilenoncarbonsäureäthylester-(15)* (**VI**); bis auf die Lage der Doppelbindung, welche auch in 15.16-Stellung liegen kann, ist die Struktur von **VI** gesichert. Aus **VI** entstehen durch Verseifung u. Decarboxylierung *14.15-Dehydroequilenon* (**VIII**) u. *15.16-Dehydroequilenon* (**XI**). **XI** kann in **VIII** umgewandelt werden. Der Vgl. der Absorptionsspektren von **VIII** und **XI** mit den Spektren der β-[3.4-Dihydrophenanthryl-(1)]-propionsäure (vgl. C. **1947**. 194) bzw. des β-Equilenans (vgl. C. **1948**. I. 334) beweist die Lage der Doppelbindungen u. schließt cis-trans-Isomerie aus. Durch die Ultrarotspektren wird die Lage der Doppelbindungen in **VIII** u. **XI** bestätigt (vgl. R. N. JONES u. Mitarbeiter, C. **1949**. II. 781). Durch Red. von **VIII** entsteht *β-17-Equilenon* (**IX**), durch Red. von **XI** dagegen das isomere *α-17-Equilenon*. Die Synth. des Equilenins wird nach demselben Schema durchgeführt. Ausgehend vom *7-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren* (**Ia**) beträgt die Gesamtausbeute über alle Stufen 28%. Einw. von Äthylformiat auf **Ia** gibt *2-Oxymethylen-7-methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren* (**IIa**). Spuren von Säure geben sofortige Verätherung der Enolgruppe. Durch Einw. von $NH_2OH \cdot HCl$ entsteht aus **IIa** *10.11-Dihydro-7-methoxyphenanthro-(2.1-d)-isoxazol* (**IIIa**). Behandlung von **IIIa** mit K-tert.-Butylat u. Methylierung gibt *2-Methyl-7-methoxy-2-cyan-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren* (**Va**). Wenn das zuerst entstehende *7-Methoxy-2-cyan-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren* (**IVa**) isoliert u. dann erst methyliert wird, bildet sich als Beiprod. *1-Oxy-7-methoxy-2-cyanphenanthren*. Bes. eingehend wird die Schlüsselreaktion der Synth., die STOBBE-Kondensation von **Va** mit einem Bernsteinsäureester untersucht. Einw. von Diäthylsuccinat gibt außer *15-Carbäthoxy-14.15-dehydroequileninmethyläther* (**VIb**) zwei Nebenprodd., eine unbekannte *Verb.*, $C_{18}H_{18}O_3$ (die analoge Verb. $C_{17}H_{16}O_2$ tritt auch in der Desoxyequileninreihe auf) u. *2-Methyl-1-oxy-7-methoxy-2-cyan-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren*. Diese Rk. kann als MEERWEIN-PONNDORF-Red. gedeutet werden u. ist schon bei einer STOBBE-Kondensation beobachtet worden (vgl. C. **1948**. I. 53). Einw. von Di-tert.-Butylsuccinat gibt nur wenig Butylketoester **VIc**. Die geringe Ausbeute wird durch Ringöffnung durch K-tert.-Butylat unter Bldg. von *α-Methyl-γ-[7-methoxy-2-carboxynaphthyl-(1)]-buttersäurenitril* erklärt. Einw. von Dimethylsuccinat gibt *15-Carbomethoxy-14.15-dehydroequileninmethyläther* (**VIa**) ohne Nebenprodukte. Vff. diskutieren den Mechanismus der Rk. u. geben als Reaktionsfolge an: 1. Addition einer akt. Methylengruppe an die Nitrilgruppe, **A** → **B**; 2. Intramolekulare STOBBE-Kondensation, **B** → **C** → **D** → **E**; 3. Hydrolyse u. Decarboxylierung, **E** → **F**. Möglich ist auch die Vertauschung der Reaktionsfolgen 1 u. 2. Verseifung u. Decarboxylierung von **VIa** zu *14.15-Dehydroequileninmethyläther* (**VIIIa**) werden untersucht. Das beste Resultat zeigt die Trennung beider Reaktionen. Red. von **VIIIa** gibt *dl-Equileninmethyläther* (**IXa**) u. *dl-Isoequileninmethyläther* (**XIIa**). Aus **IXa** entsteht durch Ätherspaltung *dl-Equilenin* (**Xa**), das über das *l-Menthoxyacetat* in die Isomeren zerlegt wird. **Xa** u. Derivv. werden durch FF. u. Misch-FF. identifiziert. Durch therm. Decarboxylierung des *15-Carboxy-14.15-dehydroequileninmethyläthers* (**VIIa**) entsteht neben **VIIIa** *15.16-Dehydroequileninmethyläther* (**XIa**). Die Lage der Doppelbindungen in **VIIIa** bzw. **XIa** wird durch die Reduktionsprodd. bewiesen. **XIa** gibt nur **XIIa**, **VIIIa** dagegen **IXa** u. **XIIa**; das ist nur möglich, wenn die Doppelbindung in **VIIIa** in 14.15-Stellung liegt. Einw. von Reduktionskatalysator ohne H_2 bewirkt keine Umwandlung. Dagegen findet durch Alkali eine Isomerisation von **VIIIa** u. **XIa** statt. Vgl. mit der Desoxyequileninreihe ist nicht möglich, da dort die Red. stereospezifisch verläuft. Die Lage der Doppelbindung wird durch die Ultrarotspektren bestätigt.

Versuche. (FF. korr.) Teil 1. Die 17-Equilenon (3-Desoxyequilenin)-Reihe. *2-Cyan-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren* (**IV**), $C_{15}H_{11}ON$, aus *10.11-Dihydrophenanthro-(2.1-d)-isoxazol* (**III**) in verbesserter Ausbeute von 94%. — *2-Methyl-2-cyan-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren* (**V**), $C_{16}H_{13}ON$, a) aus **IV** durch Einw. von Na-Methylat u. CH_3J, Platten aus A., F. 126—127,2, Ausbeute 84% (bzgl. umgesetztes **IV** 89%); b) aus **III** wie oben, Ausbeute 91%. — *α-Methyl-γ-[2-carboxynaphthyl-(1)]-buttersäure*, $C_{16}H_{16}O_4$, aus **V** durch Kochen mit KOH in 80%ig. A., nach Sublimation Nadeln aus Methanol, F. 160—161°. — *14.15-Dehydroequilenoncarbonsäureäthylester-(15)*, (**VI**), $C_{21}H_{20}O_3$ aus **V** mit Bernsteinsäureäthylester u. K-tert.-Butylat in N_2-Atmosphäre u. anschließende Decarboxylierung mit verd. HCl, fast farblose rautenförmige Krystalle aus Methanol, F. 152,5—153,5°, Ausbeute 60%; *Oxim*, $C_{21}H_{21}O_3N$, Nadeln, F. 198—200° (Zers.); *Semicarbazon*, $C_{22}H_{23}O_3N_3$, blaßorange Platten, F. 230—232° (Zers.). — *Unbekanntes Nebenprodukt* von **VI**, $C_{17}H_{16}O_2$, Nadeln aus Butylacetat, F. 229—230°. — *14.15-Dehydroequilenon-(17)-carbonsäure-(15)* (**VII**), $C_{19}H_{16}O_3$, aus **VI** mit $Ba(OH)_2$ in 80%ig. A., blaßgelbe Blättchen aus Methanol, F. 236—239° (Zers.). Ausbeute 97%. —

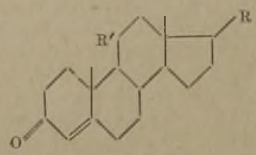
16-Oximino-14.15-dehydroequilenon-(17)-carbonsäure-äthylester-(15), $C_{21}H_{19}O_4N$, aus **VI** mit Butylnitrit, blaßorange Nadeln aus A., F. 210—212° (Zers.). — *14.15-Dehydroequilenon-(17)* (**VIII**), $C_{18}H_{16}O$, aus **VI** durch Einw. von Essigsäure u. HCl in N_2-Atmosphäre, Nadeln aus A., F. 136—138°, Ausbeute 35%. — *15.16-Dehydroequilenon-(17)* (**XI**), $C_{18}H_{16}O$, aus der Mutterlauge von **VIII**, schwere Prismen aus Ae.-PAe., F. 100,5 bis 102°, Ausbeute 40%. Bei Einw. von Essigsäure u. HCl auf **XI** entsteht **VIII**. — *β-17-Equilenon* (**X**), $C_{18}H_{18}O$ aus **VIII** durch Red. mit H_2 u. 30% Pd-Kohle, Krystalle aus Aceton + A., F. u. Misch-F. 189—191°; *Semicarbazon*, $C_{19}H_{21}ON_3$, F. u. Misch-F. 259,5—261,5° (Zers.). — *α-17-Equilenon*, $C_{18}H_{18}O$, aus **XI** durch Red. wie oben, Krystalle aus Aceton-Methanol, F. u. Misch-F. 100—102°; *Semicarbazon*, $C_{19}H_{21}ON_3$, F. u. Misch-F. 261—264° (Zers.). — Absorptionsspektren in absol. A.: **VIII** λ_{max} = 251 (log ε = 4.69). 281 (4,09), 292 (4,16), 303 (4,06). — β-(3.4-Dihydro-1-phenanthryl)-propionsäure 253, (4,64), 260 (4,67), 297 (3,82), 308 (3,77). — **XI** 230 (4,89), 270 (3,83), 321 (2,82). — β-dl-Equilenan 230,5 (4,97), 282 (3,76), 321,5 (2,96). — Teil 2. Equilenin-Synthese. *2-Oxymethylen-7-methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren* (**IIa**), $C_{16}H_{14}O_3$, aus **Ia** u. Äthylformiat, gelbe Krystalle aus A., F. 130—130,6°, Ausbeute 97—99%. — *10.11-Dihydro-7-methoxyphenanthro-(2.1-d)-isoxazol* (**IIIa**), $C_{16}H_{13}O_2N$, aus **IIa** mit $NH_2OH \cdot HCl$ in Eisessig, Nadeln aus Methanol-Essigester, F. 139,5—140°, Ausbeute 96%. — *2-Methyl-7-methoxy-2-cyan-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren* (**Va**), $C_{17}H_{13}O_2N$, aus **IIIa** durch Einw. von K-tert.-Butylat u. CH_3J, Nadeln aus Essigester, F. 135—137,5°, Ausbeute 92%; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{23}H_{19}O_5N_5$, helle orange Nadeln aus Essigester, F. 231 bis 233° (Zers.). — *15-Carbomethoxy-14.15-dehydroequileninmethyläther* (**VIa**), $C_{21}H_{20}O_4$, a) aus **Va** durch Einw. von Dimethylsuccinat u. K-tert.-Butylat in N_2-Atmosphäre u. Decarboxylierung mit verd. HCl, Nadeln aus Methanol, F. 169,5—171° (Zers.), Ausbeute 77,5—83%; b) aus **IIIa** wie oben ohne Isolierung von **Va**, Ausbeute 74—80%; *Semicarbazon*, $C_{22}H_{23}O_4N_3$, Platten aus Methanol, F. 238—239° (Zers.). — *15-Carboxy-14.15-dehydroequileninmethyläther* (**VIIa**), $C_{20}H_{18}O_4$, aus **VIa** mit $Ba(OH)_2$ in verd. A. in N_2-Atmosphäre, blaßgelbe Nadeln aus Bzl., F. 196.5—197,5, Ausbeute 97—98,5%. — *14.15-Dehydroequileninmethyläther*, $C_{19}H_{18}O_2$ (**VIIIa**), aus **VIIa** durch Einw. von konz. HCl in Pyridin unter N_2; nach Abtrennen von **VIIIa** (56%) wird die Mutterlauge erneut mit HCl in Pyridin behandelt. Gesamtausbeute 66%, Platten, F. 161,5—162,5°. — *dl-Equileninmethyläther* (**IXa**), $C_{19}H_{20}O_2$, aus **VIIIa** durch Red. mit H_2 u. 30% Pd-Kohle in Essigester, diamantförmige Platten aus Aceton-Methanol, F. u. Misch-F. 189—190,5°, Ausbeute 63%. — *dl-Isoequileninmethyläther* (**XIIa**), $C_{19}H_{20}O_2$, aus der Mutterlauge von **IXa**, Prismen aus Aceton-Methanol, F. 128—130°, Ausbeute 32%. — *Equilenin* (**Xa**), $C_{18}H_{18}O_2$, aus **IXa** durch Einw. von Essigsäure u. HCl, Blätter aus Aceton-Methanol F. 279—280,5° (unkorr.), Ausbeute 98%; *d-Equilenin-l-menthoxyacetat*, Platten aus Aceton, F. u. Misch-F. 177,2—177,8°, Ausbeute 48%; *a-Equilenin*, aus dem vorigen, schmale Nadeln aus verd. Methanol, F. u. Misch.-F.257—258°, Ausbeute 91%; *d-Equileninacetat*, Blätter aus Methanol, F. u. Misch-F. 155,5—156,5°. — Teil 3. *2-Methoxymethylen-7-methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren*, $C_{17}H_{16}O_3$, durch Kochen von **IIa** mit Methanol u. 1 Tropfen konz. H_2SO_4, Nadeln, F. 171,5—172,6°, Ausbeute 67%. — *2-Äthoxymethylen-7-methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren*, $C_{18}H_{18}O_3$, aus **IIa** analog mit A., Nadeln aus A., F. 128,8—129,6°, Ausbeute 56%. — *2-Isopropoxymethylen-7-methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren*, $C_{19}H_{20}O_3$, aus **IIa** analog mit Isopropylalkohol, Nadeln aus Isopropylalkohol, F. 134,5—135,5°, Ausbeute 74%. — *7-Methoxy-2-cyan-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren* (**IVa**), aus **IIIa** mit Na-Methylat in Bzl., blaßgelbe Platten aus A., F. 169,5—171°, Ausbeute 94%. — Methylierung von **IVa** mit CH_3J u. Na-Methylat gibt **Va** in 80—90% Ausbeute. — *1-Oxy-7-methoxy-2-cyanphenanthren*, $C_{16}H_{11}O_2N$, als Nebenprod. der vorigen Rk., verfilzte Nadeln aus Ae.-Bzl. oder A., F. 256—257°, Ausbeute 4—5%; *Acetat*, $C_{18}H_{13}O_3N$, Blätter aus A., F. 182,5 bis 183°. — *15-Carbäthoxy-14.15-dehydroequileninmethyläther* (**VIb**), $C_{22}H_{22}O_4$, aus **Va** durch Einw. von Diäthylsuccinat u. K-tert.-Butylat unter N_2, verfilzte Nadeln aus Essigester, F. 183,6—184,2°, Ausbeute 50%; *Semicarbazon*, $C_{23}H_{25}O_4N_3$, verfilzte Nadeln aus Methanol, F. 224—226° (Zers.). — *Verb.*, $C_{18}H_{18}O_3$, aus der Mutterlauge von **VIb** durch Chromatographie, Prismen aus Bzl., F. 201—203° (Zers.). — *2-Methyl-1-oxy-7-methoxy-2-cyan-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren*, $C_{17}H_{17}O_2N$, a) aus der Mutterlauge von **VIb** nach mehrwöchigem Stehen, diamantförmige Prismen aus Essigester, F. 194—195°; b) aus **Va** durch Red. mit Al-Isopropylat, F. u. Misch-F. 194—195,5°. — *15-Carbo-tert.-butoxy-14.15-dehydroequileninmethyläther* (**VIc**), $C_{24}H_{26}O_4$, aus **Va** durch Einw. von Di-tert.-Butylsuccinat u. K-tert.-Butylat, Nadeln aus Methanol, F. 191,5—193° (Zers.), Ausbeute 13%. — *Verb.*, $C_{17}H_{17}O_3N$, wahrscheinlich *α-Methyl-γ-[2-carboxy-7-methoxynaphthyl-(1)]-buttersäurenitril*, aus **Va** und K-tert.-Butylat bei 55°, Nadeln aus Bzl., F. 172,5—173,5°. — *15.16-Dehydroequileninmethyläther* (**XIa**), $C_{19}H_{18}O_2$,

aus **VIIa** durch therm. Decarboxylierung bei 200° u. 23 mm Hg-Druck, nach Isolierung von 42% **VIIIa** aus der Mutterlauge, Blätter, F. 104,5—106°. — Decarboxylierung von **VIIa** mit verschied. Reagenzien gibt folgende Ausbeuten an **VIIIa**: Essigsäure-HCl 33,6%; Pyridin 57%; α-Picolin 50%; 2.6-Lutidin 47%; Kollidin u. Chinolin keine kryst. Verb.; Tri-n-butylamin 23%; Diäthylamin 25%. — *dl-Isoequileninmethyläther* (**XIIa**), $C_{19}H_{20}O_2$, aus **XIa** durch Red. mit H_2 u. 30% Pd-Kohle in Essigester, Prismen aus Methanol, F. u. Misch-F. mit **XIIa** aus **VIIIa** 129—130°. — *dl-Isoequilenin*, $C_{18}H_{18}O_2$, aus **XIIa** durch Einw. von Essigsäure u. HCl, schmale Platten, F. 221—222°. — Reduktionsverss. mit **VIIa**: Red. verläuft in Essigester schneller als in A.; 0,62—1,24 $\cdot 10^{-2}$ Mol HCl verändern die Ausbeute an **IXa** u. **XIIa** nicht; ein Tropfen Piperidin in A. hat wenig Einfluß; 7,2 $\cdot 10^{-1}$ Mol KOH in A. gibt 57% **XIIa**. — Isomerisation von **VIIIa** u. **XIa**: Einw. von Pyridin u. konz. HCl auf **XIa** gibt 44% **VIIIa**; dieselbe Rk. mit **VIIIa** gibt nur 65% **VIIIa** zurück, das daneben entstehende **XIa** kann nicht isoliert, sondern nur dadurch nachgewiesen werden, daß erneute Isomerisation weiteres **VIIIa** gibt. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2942—55. Dez. 1947. Madison, Wisc., Univ.) BIENECK. 3750

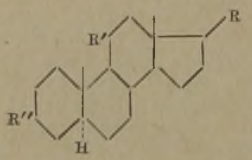
Gilbert Stork, *Sexualhormone*. 1. Mitt. *Eine Synthese von 1-Keto-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren und von 1-Keto-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren*. Die Arbeit beschreibt eine Verkürzung u. Ausbeuteverbesserung der Synth. von *1-Keto-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren* (**I**), wichtig als Zwischenprod. der Equileninsynth., aus *6-Methoxy-α-tetralon* (**II**) (vgl. C. **1948**. II. 489). **II** wird durch Rk. nach REFORMATSKI in *γ-[6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthyliden-(1)]-crotonsäuremethylester* (**III**) übergeführt. Aus **III** entsteht durch Verseifung *γ-[6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthyliden-(1)]-crotonsäure* (**IV**). Die Lage der Doppelbindungen in **III** u. **IV** wird durch Vgl. der Absorptionsspektren mit dem Spektr. der analog gebauten Piperinsäure (vgl. GRINBAUM u. MARCHLEWSKI C **1938**. I. 1102) sichergestellt. **III** wird durch Erhitzen mit Pd-Kohle u. Verseifung in *γ-[6-Methoxynaphthyl-(1)]-buttersäure* (**V**) übergeführt, aus welcher Verb. durch Cyclisierung **I** erhalten wird. Durch Red. von **III** u. Verseifung entsteht *γ-[6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthyl-(1)]-buttersäure* (**VI**), durch partielle Red. u. Verseifung *γ-[6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthyliden-(1)]-buttersäure* (**VII**). Das Spektr. von **VII** gleicht dem Spektr. des 6-Methoxy-3.4-dihydronaphthalins u. ist verschied. von dem Spektr. von **VI**. Dieser Befund zeigt, daß die Doppelbindung in **VII** zum Benzolring konjugiert ist, entscheidet aber nicht über die exo- oder endocycl. Stellung. Vf. diskutiert die Frage, welche Doppelbindung in einer zweifach ungesätt. Verb. zuerst hydriert wird u. weist darauf hin, daß die Verb. entstehen sollte, die durch die größere Resonanzenergie stabiler ist. Das obenangeführte Beispiel u. die Red. der Sorbinsäure zur α,β-ungesätt. Säure (FARMER u. HUGHES, C. **1934**. II. 1609) stützen diese Auffassung. Aus **VII** entsteht durch Cyclisierung *1-Keto-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren* (**VIII**).

Versuche. *γ-[6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthyliden-(1)]-crotonsäuremethylester* (**III**), $C_{16}H_{18}O_3$, aus 6-Methoxy-α-tetralon (**II**) u. γ-Bromcrotonsäuremethylester durch REFORMATSKI-Rk., nach Dest. gelbes Öl (Ausbeute 48%; bzgl. umgesetztes **II** 93%), nach Hochvakuumdest. aus PAe. in CO_2-Aceton-Mischung umkryst., gelbe Krystalle, F. 79—80°). Absorptionsmaxima in 95% A.: 248 mμ (log ε = 4,10) u. 343 (4,43). — *γ-[6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthyliden-(1)]-crotonsäure* (**IV**), $C_{15}H_{16}O_3$, aus **III** durch Verseifen mit KOH in wss. A. in N_2-Atmosphäre, gelbe Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 184,5—185,5°; Absorptionsmaxima: 246 (4,20) u. 337 (4,50). — *γ-[6-Methoxynaphthyl-(1)] buttersäure* (**V**), $C_{15}H_{16}O_3$, durch Erhitzen von **III** mit 30% Pd-Kohle auf 280—290° in CO_2-Atmosphäre u. Verseifung wie bei **IV**, kryst. aus wss. Methanol, F. 151°. — *γ-[6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthyl-(1)]-buttersäure* (**VI**), $C_{15}H_{20}O_3$, aus **III** durch Red. mit H_2 + PtO_2 in absol. A. u. Verseifung, Prismen aus PAe., F. 79°; Absorptionsmaxima: 222 (3,95) u. 280 (3,35). — *1-Keto-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren* (**I**), $C_{15}H_{14}O_2$, aus **V** durch Stehenlassen in wasserfreier HF bei 0°, kryst. aus Aceton + W.; zuweilen ist **I** schwer farblos zu erhalten, dann gibt Adsorption an Al_2O_3 u. Elution mit Bzl.-Ae. farblose Krystalle, F. 99—100° (Ausbeute 85%). — *γ-[6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthyliden-(1)]-buttersäure* (**VII**), $C_{15}H_{18}O_3$, aus **III** durch partielle Red. mit RANEY-Ni in absol. A. (PtO_2 u. Pd-$BaSO_4$ waren als Katalysatoren dafür nicht brauchbar) u. Verseifung, F. 73—74°, Absorptionsmaximum: 267 (4,20). — *1-Keto-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren* (**VIII**), $C_{15}H_{16}O_2$, aus **VII** durch Erhitzen mit Eisessig, Essigsäureanhydrid u. $ZnCl_2$ in N_2-Atmosphäre, nach Entfernen der Säureanteile wird **VIII** als *Semicarbazon*, $C_{16}H_{19}O_2N_3$, F. 248—249° isoliert. Zers. mit 12% HCl gibt **VIII** als Öl, daraus *Dinitrophenylhydrazon*, $C_{21}H_{20}O_5N_4$, Nadeln aus Toluol, F. 250—252°. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2936—39 Dez. 1947. Cambridge, Havard-Univ.) BIENECK. 3750

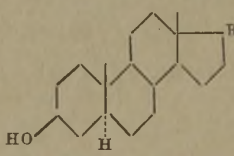
J. von Euw und **T. Reichstein**, *Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe.* 74. Mitt. *Konfiguration der Cortico-Steroide.* (73. vgl. **1946.** I. 747.) Vff. veröffentlichen zusammenfassenden Bericht über bisher erschienene Einzelpublikationen, die räumlichen Bau in 3- u. 11- u. 17-Stellung bei *Cortico-Steroiden* betreffen. Alle HO-Gruppen in 3- u. 11-Stellung sind β-ständig. Eine Ausnahme betrifft *3α-, 11β-, 17β-, 21-Tetraoxy-20-ketoallopregnan* (Substanz C der Vff. = WINTERSTEINERS Compound D = KENDALLS Compound C). 11β-Oxy-Verbb. entstehen auch bei Hydrierung von 11-Keto-Verbb. mit Pt in Eisessig. Richtige 11β-Oxy-Konfiguration wurde bereits von Vff. (vgl. C. **1942.** II. 2266) angenommen. Vff. haben *Corticosteron* (**IV**) mit HJO_4 zu *3-Keto-11-oxyätiocholen-(4)-säure* („Acid 2") (**XVII**) abgebaut, in *Methylester* **XVIII** übergeführt u. diesen mit Pt in Eisessig zum **XIX** hydriert. **XIX** entstand auch aus *Substanz R* (**XX**) mit HJO_4 u. anschließender Methylierung mit CH_2N_2. Ebenfalls waren entsprechende *3-Monoacetate* **XXI** identisch. HO-Gruppen an C_{11} in **XX** u. **IV** haben also gleiche räumliche Lage. *Substanz N* (Compound H) (**XXIII**) (vgl. STEIGER u. REICHSTEIN, C. **1938.** II. 3548) u. KENDALL u. Mitarbeiter, C. **1938.** I. 2727) gab nach Oxydation mit HJO_4 Säure **XV** („*acid 1B*"), die *Methylester* **XVI** u. nach Acetylierung **XXII** lieferte. **XXII** entstand auch aus **XXI** mit CrO_3. Hydrierung von **XXII** mit Pt in Eisessig lieferte **XXI**, der mit den erwähnten 3-Monoacetaten identisch ist. 11-Oxy-Gruppen von Cortico - Steroiden haben andere räumliche Lage als die 12-Oxy-Gruppe der *Desoxycholsäure* u. sind daher β-ständig. (vgl. SORKIN u.



IV R = $COCH_2OH$; R′ = HOH
X R = COOH; R′ = O;
XVII R = COOH; R′ = HOH
XVIII R = $COOCH_3$; R′ = HOH

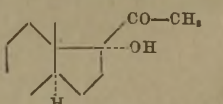


XIV R = COOH; R′ = R″ = OH
XV R = COOH; R′ = O; R″ = OH
XVI R = $COOCH_3$; R′ = O; R″ = OH
XIX R = $COOCH_3$; R′ = HOH; R″ = OH
XX R = $COCH_2OH$; R′ = HOH; R″ = OH
XXI R = $COOCH_3$; R′ = HOH; R″ = OAc
XXII R = $COOCH_3$; R′ = O; R″ = OAc
XXIII R = $COCH_2OH$; R′ = O; R″ = OH



XXVI R = $COOCH_3$
XXVII R = ... $COOCH_3$

Ac = CH_3CO



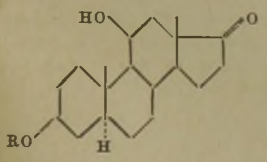
XXIV

REICHSTEIN, Helv. chim. Acta **29.** [1946.] 1218). Übereinstimmende Ergebnisse auf anderen Wegen wurden durch LONG u. GALLAGHER (vgl. J. biol. Chemistry **162.** [1946.] 511) erzielt. Bei Cortico-Steroiden ohne HO-Gruppe in 17-Stellung ist die Seitenkette β-ständig, wie auch bei anderen natürlichen Sterinen u. Steroiden. Solche mit HO-Gruppe in 17-Stellung haben auf Grund von Vgll. der opt. Drehungen höchstwahrscheinlich 17α-Konfiguration im Gegensatz zur bisherigen Annahme. Ein endgültiger Beweis steht noch aus. Natürliche 17-Oxy-20-keto-Verbb. haben eine reaktionsträge 17-Oxy- (nicht acetylierbar), jedoch eine reaktionsfähige Keto-Gruppe. Die künstlichen Isomeren zeigen umgekehrtes Verhalten. Raummodelle sagen nicht sicher aus, in welcher Lage die HO-Gruppe stärker gehindert ist. Vff. finden größere Verseifungsgeschwindigkeit von **XXVI** als die der 17-iso-Verb. **XXVII** (vgl. SORKIN u. REICHSTEIN, Helv. chim. Acta **29.** [1946.] 1209). Sie nehmen daher stärkere Hinderung der 17α-Oxy-Gruppe an. Spezif. Drehung von **XXIV**, Fällbarkeit von **XXVI** sowie der natürlichen 17-Oxyderivv. u. keine Fällbarkeit von **XXVII** mit Digitonin sprechen ebenfalls für Annahme der Verfasser.

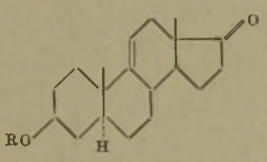
Versuche: *3-Keto-11β-oxyätiocholen-(4)-säuremethylester* (**XVIII**), $C_{21}H_{30}O_4$ aus **IV** (erhalten durch Verseifung von *Corticosteronacetat* mit $KHCO_3$ in wss. CH_3OH bei 18°) in frisch über Na dest. Dioxan mit HJO_4 in W. (7 Stdn. bei 22°) zur KENDALLS „*Acid 2*" (**XVII**) von F. 255—260° (Zers.); *Methylester*, mit äther. CH_2N_2-Lsg. 15 Min. bei 0°, sechseckige Plättchen, F. 180—181°, $[\alpha]_D^{19} = +175{,}1 \pm 2°$; in Ae. relativ schwer lösl. u. leicht lösl. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe u. grüner Fluoreszenz. — *3β-11β-Dioxyätioallocholansäuremethylester* (**XIX**), a) aus **XVIII** durch Hydrierung mit PtO_2 in Eisessig innerhalb 20 Min., Aufarbeitung u. Umkrist. aus wenig Aceton, Prismen, F. 237—238,5°, $[\alpha]_D^{19} = +57{,}8 \pm 2°$. b) aus *Substanz R* (**XX**). R-Diacetat (vgl. C. **1938.** II. 3562) wurde in CH_3OH mit wss. $KHCO_3$ 20 Stdn. bei 20° verseift u.

die entstandene rohe Säure **XX** in Dioxan mit wss. HJO_4 6 Stdn. bei 22° belassen. Verseifung der teilweise verbliebenen Acetylgruppe in 3-Stellung durch 5 Min. langes Kochen mit methanol. NaOH. Kongosaure Äthylätherauszüge gaben rohe Säure **XIV** (ident. mit aus **X** gewonnener „*Kendalls Acid 1 C*"), aus Aceton-Ae. Nadeln, F. 280 bis 282°, teilweise Umwandlung in Platten, F. 300°. **XIX**, durch Methylierung von **XIV** mit CH_2N_2, aus Aceton Prismen, F. 238—239°, $[\alpha]_D^{19} = +59{,}8 \pm 2°$. Mischprobe mit **XIX** nach a) ohne Depression. — *3β-Acetoxy-11β-oxyätioallocholansäuremethylester* (**XXI**), a) die Mutterlaugen des nach Hydrierung erhaltenen **XIX** wurden mit absol. Pyridin u. Acetanhydrid 16 Stdn. bei 18° acetyliert, aus Aceton-Ae. Blättchen, F. 202—203°, $[\alpha]_D^{21} = +48{,}0 \pm 2°$. Mischprobe mit dem aus **XXII** durch Hydrierung erhaltenen Prod. ohne Depression. b) Acetylierung des Dioxyesters **XIX** (erhalten aus *Substanz R*) wie nach a), aus Aceton-Ae. Blättchen vom gleichen F. Mischprobe mit dem nach a) dargestelltem **XXI** ohne Depression. — *3β-Oxy-11-ketoätioallocholansäuremethylester* (**XVI**), $C_{21}H_{32}O_4$, aus dem Diacetat von **XXIII** durch Entacetylierung Oxydation des erhaltenen Sirups in Dioxan mit HJO_4 u. W., vollständige Entacetylierung durch 10 Min. langes Kochen mit KOH in wss. CH_3OH zur Säure **XV** (Drusen, F. 275—285°) u. Veresterung mit CH_2N_2, lange Blättchen aus Aceton-Ae., F. 189—190°, $[\alpha]_D^{21} = +67{,}6 \pm 2°$. — *3β-Acetoxy-11-ketoätioallocholansäuremethylester* (**XXII**), $C_{23}H_{34}O_5$, a) aus **XVI** mit Pyridin-Acetanhydrid 16 Stdn. bei 20°, Umkrystallisation des Sirups aus Ae.-Pentan, sechseckige Plättchen, F. 136—137°, $[\alpha]_D^{20} = +49{,}5 \pm 2°$. b) aus **XXI** (F. 195—200°) in Eisessig mit CrO_3 14 Stdn. bei 18°, aus Ae.-Pentan. — *3β-Acetoxy-11β-oxyätioallocholansäuremethylester* (**XXI**), $C_{23}H_{36}O_5$, durch Hydrierung von **XXII** mit PtO_2 in Eisessig (16 Stdn.), Krystalle in langen Blättchen aus Aceton-Ae., F. 201—202°, $[\alpha]_D^{20} = +50{,}0 \pm 2°$ (sowie etwas tiefer schmelzendes Präp.). Mischproben mit Präpp. aus **IV** u. *Substanz R* (**XX**) ohne Depression. Übereinstimmung der spezif. Drehungen innerhalb der Fehlergrenzen. — *Partielle Verseifung von 3β-Oxyätioallocholansäuremethylester* (**XXVI**, F. 173—175°) durch 2std. Kochen mit 0,5n methanol. KOH. Rücktitration mit HCl stimmte überein mit 52% gebildeter Säure. *Partielle Verseifung von 3β-Oxy-17-isoätioallocholansäuremethylester* (**XXVII**, F. 166—167°) wie unter **XXVI**. 26,4% gebildete Säure. (Helv. chim. Acta **30**, 205—17. 1/2. 1947. Basel, Univ., Pharmazeut. Anstalt.) HALLMANN. 3750

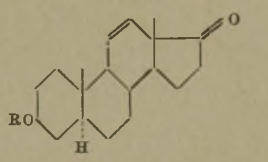
H. Reich und **A. Lardon**, *Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe*. 75. Mitt. *Androsten-(9)-ol-(3β)-on-(17)*. (74. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen Steroide mit Doppelbindung im Ring C, da solche aus Harn isoliert wurden (vgl. WOLFE, FIESER, FRIEDGOOD, C. **1942**. I. 2276 u. DORFMANN, SZHILLER, SEVRINGHAUS, Endo-



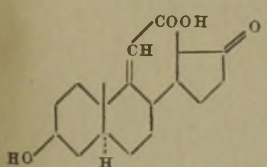
V R = H
VI R = Ac



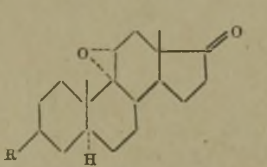
VII R = Ac



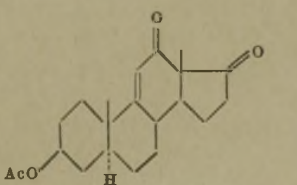
VIII R = Ac



XI



IX R = OAc
XII R = OH
XIII R = O



X

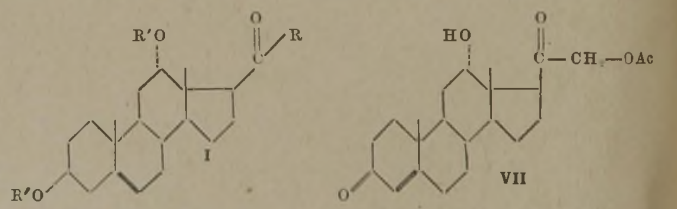
crinology **37**. [1945.] 262). SHOPPEE (vgl. C. **1940**. II. 1728) hatte dem aus *Androstandiol-(3β.11β)-on-(17)* (**V**) durch Wasserabspaltung entstandenen *Androstenol-(3β)-on-(17)* die Konst. **VIII** zugeschrieben. Aus *11β-Oxyprogesteron* entsteht durch Wasserabspaltung eine 9ständige Doppelbindung (vgl. HEGNER u. REICHSTEIN, C. **1943**. II. 523), so daß der Verb. von SHOPPEE die Konst. **VII** zukommt. Δ^9-ungesätt. Steroide geben bei Oxydation mit CrO_3 bei 18° Δ^9-ungesätt.-12-Ketoderivv. (vgl. ALTHER, REICHSTEIN, C. **1943**. I. 2298 u. SEEBECK, REICHSTEIN, C. **1943**. I. 2686), während Δ^{11}-un-

gesätt. Steroide keine derartigen Stoffe geben; lediglich in einem Falle wurde Bldg. von 11.12-Oxyd beobachtet. Vff. erhielten **VII** unter Ausnützung früherer Erfahrungen (REICH u. REICHSTEIN, C. **1943**. II. 226) direkt aus **VI**. Oxydation mit CrO_3 lieferte ein Gemisch zweier Stoffe. Der nach Chromatographie leicht eluierbare erwies sich als das Oxyd **IX**, welches ebenfalls aus **VII** mittels Benzoepersäure entstand. Die andere Verb. zeigte selektives UV-Absorptionsmaximum bei 238 mμ u. log. ε = ca. 4,2 in A, was auf $\alpha.\beta$-ungesätt. Keton **X** wies. Säurespaltung mit Alkali führte zu **XI** mit selektivem UV-Absorptionsmaximum bei 220 mμ. Vff. beweisen mit Bldg. von **X** die Konst. **VII** der SHOPPEEschen Verbindung. Für Vgll. mit Naturstoffen wurde Oxyd **IX** ins Oxyketon **XII** u. dieses ins Oxidodiketon **XIII** übergeführt. Aus **VII** mit CrO_3 erhaltenes Oxyd **IX** zeigte schwache Bande mit selektivem UV-Absorptionsmaximum bei 225 mμ u. log. ε = 3,1. Ob diese Bande von reinem **IX** oder von Verunreinigung stammt, konnte nicht entschieden werden.

Versuche: *Androsten-(9)-ol-(3β)-on-(17)-acetat* (**VII**), aus **VI** (F. 229—233°) in Pyridin mit $POCl_3$ bei 0° (20 Stdn. bei 18°). Chromatographie an Al_2O_3. Petrolätherbzl. (1:9) bis (1:2)-Eluate lieferten nach Umkrystallisation aus Pentan Prismen, F. 99 bis 100°. Keine Schmelzpunktdepression mit **VII** nach SHOPPEE (vgl. C. **1940**. II. 1728). Die Mutterlaugen lieferten eine wenig tiefer schmelzende Verbindung. Ausbeute 80%. **IX**, $C_{21}H_{30}O_4$, durch Oxydation von **VII** mit CrO_3 in Eisessig 24 Stdn. bei 27—28°, mit Bzl. + Ae. 9:1 u. 4:1 eluiert, aus Ae.-PAe. Blättchen, F. 170—176°, $[\alpha]_D^{16}$ + 78,5 ± 4° (c = 4.90; Aceton); aus weiteren Bzl. + Ae.- u. Ae.-Eluaten *Androsten-(9)-ol-(3β)-dion-(12.17)-acetat* (**X**), $C_{21}H_{28}O_4$, aus Ae. + PAe. Nadeln, F. 188—191°, $[\alpha]_D^{18}$ + 201,4° ± 2° (c = 0.854; Aceton). — **XI**, durch alkal. Spaltung von **X** mit K_2CO_3 in W. u. CH_3OH 23 Stdn. bei Zimmertemp., aus Ae. Krystalle, F. 210—214°; selektive UV-Absorption in A. mit Maximum bei 220 mμ (log. ε = ca. 3,8). — *9.11-Oxido-androstanol-(3β)-on-(17)-acetat* (**IX**), aus **VII** mit Benzoepersäure in Chlf. 20 Stdn. im Dunkeln bei Zimmertemp.; zur Best. des Benzoepersäureverbrauchs Titration mit $Na_2S_2O_3$ nach Zugabe von KJ in Eisessig u. W.; aus Ae.-PAe. Blättchen, F. 172—178°. Keine Schmelzpunktdepression mit dem durch CrO_3 erhaltenen **IX**. — *9.11-Oxido-androstenol-(3β)-on-(17)* (**XII**), aus **IX** mit methanol. KOH 16 Stdn. bei Zimmertemp., aus Ae.-PAe. Blättchen, F. 182—186°. — *9.11-Oxidoandrostandion-(3.17)* (**XIII**), $C_{19}H_{26}O_3$, aus **XII** mit CrO_3 in Eisessig 2 Stdn. bei Zimmertemp. u. Oxydation wiederholt. Chromatographie an Al_2O_3, mit PAe.-Bzl., Bzl.- u. Bzl.-Ae. (2:1) eluiert, aus Ae.-PAe. Krystalle, die sich bei 190—200° zu Nadeln umwandeln u. bei 207—212° schmelzen. Zuweilen Krystalle, die sich bei 203—207° umwandeln, F. 211—212°, $[\alpha]_D^{18}$ = + 116,2 ± 2° (c = 0,723; Chlf.). (Helv. chim. Acta **30**. 329—34. 1/2. 1947.) HALLMANN. 3750

R. Jeanloz und **J. von Euw**, *Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe*. 76. Mitt. *Neue Teilsynthese des Pregnen-(4)-diol-(12α.21)-dion-(3.20)-monoacetats-(21)*. (75. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben eine Synth. des bereits von FUCHS u. REICHSTEIN (vgl. C. **1943**. I. 2400) bereiteten *Pregnen-(4)-diol-(12α.21)-dion-(3.20)-*

I R = OH: R′ = H
II R = OH; R′ = Ac
III R = Cl; R′ = Ac
IV R = CHN_2; R′ = Ac
V R = CHN_2; R′ = H
VI R = CH_2OAc; R′ = H; Ac = $COCH_3$



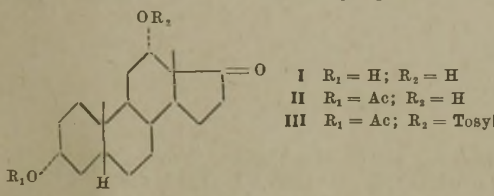
monoacetats-(21) (**VII**) aus *3β.12α-Dioxyätiocholen-(5)-säure* (**I**) über folgende Zwischenstufen: Acetylierung von **I** nach SHOPPEE (VON EUW u. REICHSTEIN, Helv. chim. Acta **29**. [1946.] 654 zur *3β.12α-Diacetoxyätiocholen-(5)-säure* (**II**), Überführung in das *Säurechlorid* **III** mit $SOCl_2$, Umsetzung zum *21-Diazo-pregnen-(5)-diol-(3β.12α)-on-(20)-diacetat* (**IV**), Verseifung zum *Diazodioxyketon* **V**, Erwärmen von **V** mit Eisessig zum *Pregnen-(5)-triol-(3β.12α.21)-on-(20)-monoacetat-(21)* (**VI**) u. partielle Oxydation in 3-Stellung nach OPPENAUER zum *Monoacetat* **VII**.

Versuche: *3β.12α-Diacetoxyätiocholen-(5)-säure* (**II**), $C_{24}H_{34}O_6$, aus **I** durch Erhitzen mit Acetanhydrid u. absol. Pyridin 2 Stdn. auf 100°, flache Nadeln aus Aceton-Ae., F. 224—227°; $[\alpha]_D^{21}$ = + 63,7 ± 2° (c = 0,989; Aceton), 86% Ausbeute. *21-Diazopregnen-(5)-diol-(3β.12α)-on-(20)-diacetat* (**IV**), $C_{25}H_{34}O_5N_2$, aus **II** mit $SOCl_2$ durch 12std. Stehen bei 0°, Lsg. des entstandenen **III** in absol. Bzl. u. Eintragen in trockene CH_2N_2-Lsg. bei 0°, 2½std. Stehen bei 15°, im Vakuum eingeengt bei 30°, hellgelbe Rhomben aus Aceton-Ae., F. 161—163° (Zers.). — *21-Diazopregnen-(5)-diol-(3β.12α)-*

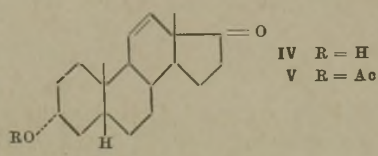
on-(20) (V), $C_{21}H_{30}O_3N_2$, durch 20std. Stehen eines methylalkohol. KOH-Lsg. von IV im Vakuum eingedampft, mit Chlf.-Ae. ausgeschüttelt, hellgelbe dicke Spieße, F. 179 bis 181° (Zers.). — *Pregnen-(5)-triol-(3β.12α.21)-on-(20)-monoacetat-(21)* (VI), $C_{23}H_{34}O_5$, aus V durch Erhitzen mit Acetanhydrid $^1/_2$ Stde. auf 95—105°, im Vakuum eingedampft, Lsg. in Chlf.-Ae., F. 163—169°, chromatograph. Reinigung u. danach Prismen aus Ae.-PAe., F. 171—172°; $[\alpha]_D^{20} = +67{,}0 + 4°$ (c = 0,627; Aceton). — *Pregnen-(4)-diol-(12α.21)-dion-(3.20)-monoacetat-(21)* (VII), $C_{23}H_{32}O_5$. In Cyclohexanon u. absol. Toluol (1:3) gelöstes Rohprod. VI wurde mit Al-Isopropylat 15 Min. gekocht, in Ae. aufgenommen, mit HCl u. Na_2CO_3-Lsg. gereinigt, im Hochvakuum getrocknet, zweimal umkryst. aus Aceton-Ae., F. 173—183°. Chromatograph. Reinigung. Mit Ae. unter Zusatz von 1—8% eines Gemisches von Chlf.-Methanol-Essigester (1:1:1) eluierte Fraktionen führten nach 2maliger Umkrystallisation aus Aceton-Ae. zu Nadeln vom F. 188—189°. Keine Schmelzpunktsdepression mit dem von FUCHS u. REICHSTEIN (l. c.) erhaltenen Prod. VII. (Helv. chim. Acta **30**, 801—03. 30/4. 1947.)

HALLMANN. 3750

A. Lardon und **S. Lieberman**, *Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe.* 77. Mitt. *Ätiocholen-(11)-ol-(3α)-on-(17).* Das von Vff. teilsynthet. hergestellte *Ätiocholen-(11)-ol-(3α)-on-(17)* (IV) lieferte den Beweis, daß das von WOLFE u. Mitarbeitern (C. **1942**. I. 2276) aus menschlichem patholog. Harn isolierte *Androsten-(11)-ol-(3α)-on-(17)* die Doppelbindung tatsächlich in 11-Stellung enthält, was bisher noch nicht sichergestellt war. Als Ausgangsmaterial diente das Monoacetat des *Ätiocholan-*



I $R_1 = H$; $R_2 = H$
II $R_1 = Ac$; $R_2 = H$
III $R_1 = Ac$; $R_2 = Tosyl$



IV R = H
V R = Ac

diol-(3α.12α)-on-(17) (II). Man erhält es durch Behandeln des *Ätiocholandiol-(3α.12α)-on-(17)* (I) mit 1%ig. HCl-Eisessiglsg. bei 18°. Die H_2O-Abspaltung der 12 ständigen OH-Gruppe in II erfolgt nach der Tosylatmethode (v. EUW u. REICHSTEIN, Helv. chim. Acta **29**. [1946.] 654). Das zunächst kryst. Tosylat III lieferte beim Erhitzen mit Pyridin ein kryst. ungesätt. Acetat V, das sich leicht zum Oxyketon IV verseifen ließ. IV gab mit *Ätiocholanol-(3α)-on-(17)* (IX) keine merkliche Schmelzpunktsdepression, zeigte aber eine um 15° niedrigere spez. Drehung. V wurde in das kryst. Oxyd 11α.12α-Oxidoätiocholanol-(3α)-on-(17) (VI) übergeführt. VI gab mit CrO_3 das Oxidodiketon (3,17).

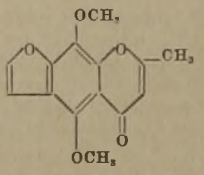
Versuche: *Ätiocholandiol-(3α.12α)-on-(17)-monoacetat-(3)* (II), aus I durch Stehenlassen mit 1%ig. HCl-Eisessiglsg. (16 Stdn. bei Zimmertemp.). Das Reaktionsprod. wurde an Al_2O_3 chromatographiert. Die erste mit Bzl. eluierte Fraktion gibt das Diacetat von II, F. 161—162°, die zweite Fraktion das Monoacetat II, F. 165 bis 168°. Nach Aufarbeitung der Mutterlauge von II betrug die Ausbeute an II 48,5%. — *Ätiocholandiol-(3α.12α)-on-(17)-acetat-(3)-tosylat-(12)* (III), $C_{28}H_{38}O_6S$, aus II mit Pyridin u. Tosylchlorid in evakuierter Ampulle bei 10tägigem Stehen (37°), Krystalle aus Ae.-PAe., F. 161—163°; $[\alpha]_D^{13} = +125{,}8° \pm 2°$ (c = 1,135, $CHCl_3$). Aus der Mutterlauge erhält man durch Chromatographie an Al_2O_3 nochmals III. Gesamtausbeute 89%. — *Ätiocholen-(11)-ol-(3α)-on-(17)-acetat* (V), $C_{21}H_{30}O_3$, aus III mit absol. Pyridin in evakuiertem Bombenrohr auf 134° (Xylolbad), Rohprod. an Al_2O_3 chromatographiert. Die mit PAe.-Benzolgemischen eluierten Fraktionen gaben nach Umkryst. aus CH_3OH-H_2O Nadeln, F. 80—84°; $[\alpha]_D^{17} = +87{,}3 \pm 6°$ (c = 0,343; $CHCl_3$). — *Ätiocholen-(11)-ol-(3α)-on-(17)* (IV), aus V in CH_3OH gelöst, mit K_2CO_3-Lsg. versetzt u. 16 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Rückstand (Öl) an Al_2O_3 chromatographiert. Bzl.-Ae. (3:1) Fraktionen, nach Umkryst. aus Ae.-PAe. Stäbchen, F. 152—154°. Mit IX keine Schmelzpunktsdepression; $[\alpha]_D^{17} = +90{,}3 \pm 6°$ (c = 0,365). — *11α.12α-Oxidoätiocholanol-(3α)-on-(17)-acetat* (VII), $C_{21}H_{30}O_4$, aus V, in $CHCl_3$ gelöst, mit Benzoepersäure in $CHCl_3$ versetzt u. 20 Stdn. im Dunkeln stehen gelassen. Rückstand über Al_2O_3 chromatographiert. Die eluierten Fraktionen mit PAe.-Bzl. u. reinem Bzl. gaben nach Umkryst. aus Ae.-PAe. dicke Nadeln, F. 126—135°. Schmelze erstarrte zu feinen Nadeln, F. 150—154°; $[\alpha]_D^{15} = +116{,}8 \pm 3°$ (c = 0,659; $CHCl_3$). — *11α.12α-Oxidoätiocholanol-(3α)-on-(17)* (VI), aus VII in CH_3OH gelöst, KOH zugesetzt u. 16 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen, nach H_2O Zusatz CO_2 eingeleitet. Rückstand aus

Ae.-PAe. umkryst., lange Nadeln, F. 220—224°. — *11α.12α-Oxidoätiocholandion-(3.17)* (VIII), $C_{19}H_{26}O_3$, aus VI in Eisessig gelöst, mit CrO_3-Eisessiglsg. versetzt u. 6 Stdn. stehen gelassen (18°). Rückstand nach Umkryst. aus Ae.-PAe. Blättchen, F. 171—175°; $[\alpha]_D^{16} = +115{,}0° \pm 3°$ (c = 0,52; $CHCl_3$). (Helv. chim. Acta **30**. 1373—78. 1/8. 1947.)
Schorre. 3750

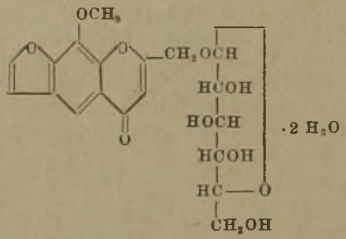
A. Horovic, *Penicillin.* Kurze Übersicht über Konst. und Synthese. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] **12**. 175—79. 1947.)
Ulmann. 3850

Robert Robinson, *Penicillinsynthese.* Rede anläßlich der Verleihung der Franklin Medaille. (J. Franklin Inst. **244** 5—6. Juli 1947. Oxford, Univ.) Gibian. 3850

Karam Samaan, Ahmed M. Hossein und **M. S. El Ridi,** *Die Absorptionsspektren von Visammin und Khellinin als Hinweis für die chemische Struktur der beiden Verbindungen.* Die Spektren der beiden Verbb. deuten auf eine ungesättigte Natur hin, während das zweite O-Atom in Form von C–O für beide Verbb. im Mol. enthalten ist. Die



Visammin F. 153°



Khellinin F. 175°

Stellung der Ketogruppe steht in Beziehung zur Doppelbindung, die in jeder Verb. vorhanden ist. Die von Späth u. Mitarbeiter (vgl. C. **1938**. I. 1987; **1942**. I. 359) aufgestellte Strukturformel deckt sich mit den spektroskop. Befunden. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **20**. 504—7. Okt./Dez. 1947. Cairo, Univ. Fouad I., Dep. of med. and biochem.)
Baertich. 3900

D_3. Makromolekulare Chemie.

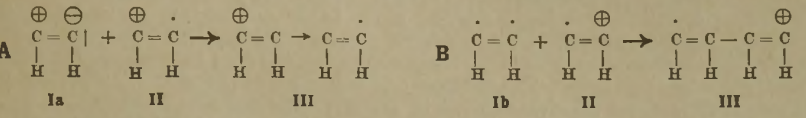
Paul J. Flory, *Die Wirkung der Vernetzung und Verzweigung auf die Molekülkonstitution von Dienpolymeren.* Bei der Polymerisation von *1.4-Dienen* kann Verzweigung oder Vernetzung durch Rk. eines wachsenden Makroradikals mit der Doppelbindung eines bereits gebildeten Makromol. auftreten. Eine kinet. Behandlung dieses Vorgangs zeigt, daß das Verhältnis dieser Verzweigungsrk. zur n. Wachstumsrk. aus der Durchschnittskettenlänge u. dem Gelatinierungspunkt berechnet werden kann. Die physikal. Eigg. der Polymeren, bes. von vulkanisierten Gummi, können aus den Mol.-Gew., der Mol.-Gew.-Verteilung u. dem Anteil der Verzweigung befriedigend gedeutet werden. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2893—99. Nov. 1947. Akron, O., Goodyear Res. Labor.)
W. Broser. 4000

Turner Alfrey jr., *Zeitabhängige Spannungsdoppelbrechung in viscoelastischen Stoffen.* Es wurde die phänomenolog. Theorie der Spannungsdoppelbrechung in viscoelast. Stoffen entwickelt. Von dem Material wurde angenommen, daß es homogen, amorph u. im ungespannten Zustand isotrop ist. Das rein mechan. Verh. läßt sich, wie angenommen wird, in Gliedern einer Verteilung mechan. Relaxationszeiten darstellen, d. h. das Material gehorcht dem Boltzmannschen Superpositionsprinzip. Jeder molekulare Mechanismus mechan. Ansprechens auf Spannung wird mit einer gewissen spannungsopt. Konstante verknüpft sein. Hieraus ergibt sich ein definiertes Diagramm von zeitabhängiger Doppelspannung, wenn Spannung angelegt wird. Die Theorie hat zwei mögliche Anwendungsgebiete: die Benutzung photoelast. Kriechunterss. bei der Unters. des molekularen Mechanismus des viscoelast. Verh. u. Analyse der opt. Kriecheffekte, die auftreten können, wenn unvollkommen elast. Materialien bei photoelast. Unterss. der Spannungsverteilungen benutzt werden. (Physic. Rev. [2] **71**. 486. 1/4. 1947. Brooklyn, Polytechnic Inst.)
Gottfried. 4000

Norman Rabjohn, Carl E. Bryan, G. Esler Inskeep, H. W. Johnson und **J. Keith Lawson,** *Untersuchung der Struktur von Butadienpolymeren mittels Ozonolyse.* Um zu untersuchen, in welchem Ausmaß bei der Polymerisation von Butadien neben der 1.4-Addition noch 1.2-Addition auftritt, wurden einige Butadienpolymerisate und -misch-

polymerisate der Ozonolyse unterworfen. Durch quantitative Bestimmung der einzelnen Spaltprodukte kann die Struktur der Polymeren ermittelt werden. Es ergibt sich dabei, daß der Anteil der 1.2 Polymerisation zwischen 5 u. 20 % liegt u. bei den einzelnen Prodd. stark schwankt. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 314—18. Febr. 1947. Chicago, Ill., Univ.) W. Broser. 4010

Warren M. Garrison, *Über die Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch ionisierende Strahlung.* Für die Polymerisation von *Acetylen* (I) durch α-Strahlen wird folgender Mechanismus angenommen: Die α-Strahlung erzeugt $C_2H_2^+$ (II) u. Elektronen. II reagiert dann mit I entsprechend der verschiedenen Grenzformeln von I entweder nach **A**. — III reagiert weiter analog II mit Ia, — oder nach **B**. III reagiert weiter analog



II mit Ib. Der Kettenabbruch erfolgt in beiden Fällen durch Elektroneneinfang des wachsenden Radikals. (J. chem. Physics **15**. 78—79. Jan. 1947. Laramie, Wy., Univ.) W. Broser. 4010

W. O. Baker, *Vernetzung linearer Polyester durch freie Radikale.* Verbb., die sich unter Bldg. *freier Radikale* zersetzen können (wie *Benzoylperoxyd*), reagieren mit gesättigten linearen *Polyestern* (wie Polyundecanat) unter Bldg. von vernetzten Systemen. Die Vernetzung kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß der einer Estergruppe benachbarten Methylengruppe durch das freie Radikal ein H entzogen wird. Zwei solcher CH-Gruppen können dann unter Bldg. der Brücke miteinander weiterreagieren. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 1125—30. Mai 1947. Murray Hill N. Y., Bell Telephon Lab.) W. Broser. 4010

P. M. Doty, W. A. Affens und **B. H. Zimm**, *Die Bestimmung der makromolekularen Konfigurationen in verdünnten Lösungen durch Lichtstreuung.* Kurze Mitt. zu der C. **1946**. I. 900 ausführlich referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] **71**. 485. 1/4. 1947. Brooklyn, Polytechnic Inst.) Gottfried. 4010

J. W. Breitenbach und **H. P. Frank**, *Spezifische Viscosität und Quellung von Polystyrolen.* Bei Lsgg. von Hochpolymeren in einem „guten" Lösungsm. entspricht ersteres dem Kuhnschen Zustand des „völlig durchspülten" Fadenmol., für das die Staudingersche Gleichung $\eta = K \cdot P$ gilt, während im „schlechten" Lösungsm. „undurchspülte" Mol.-Knäuel vorhanden sind, für die $\eta' = K' \cdot \overline{P}^{\alpha}$ gilt ($\alpha = 0{,}6$—$0{,}9$). Viscositätsmessungen an Lsgg. von Polystyrol (I) in Toluol-CH_3OH bzw. Methyläthylketon (II)-CH_3OH ergaben die Richtigkeit der Kuhnschen Anschauung, außerdem ist eine regelmäßige Abnahme von α mit abnehmender Güte des Lösungsm. nachweisbar. Quellungsverss. mit I, das mit Divinylbenzol vernetzt war, zeigen in Bzl.-CH_3OH u. in II-CH_3OH je nach Höhe des CH_3OH-Geh., daß das Quellungsvol. von verschied. stark vernetztem I entweder vom Vernetzungsgrad unabhängig ist (bei hoher CH_3OH Konz.) oder mit abnehmendem Vernetzungsgrad stark ansteigt (niedrige CH_3OH-Konz.). Eine Abhängigkeit des Quellungsvol. vom Polymerisationsgrad ist nicht nachweisbar. Vernetzte Polymerisate zeigen gleiches Quellverh. wie unvernetzte. (Mh. Chem. **77**. 206—15. 1947. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) Free. 4010

H. Mark, *Die mechanischen Eigenschaften von Hochpolymeren.* Vortrag. Die verschied. chem. Systeme, die zur Darstellung von Hochpolymeren neuerdings Verwendung finden, werden besprochen. Von Interesse sind u. a. *Methylstyrole, Vinylnaphthalin, Vinylfluoren, Vinylanthracen, Cyclopolyolefine* wie *Cyclooctatetraen, Vinyläther, Cyanstyrole, Tetrafluoräthylen*, ferner die Polykondensationsprodd. wie *Polyamide* u. *Polyester* u. ganz bes. die *polymeren Siliciumverbb.*, die ziemlich ausführlich behandelt werden. Die Beziehungen zwischen der chem. Struktur u. den physikal. Eigg. werden im Zusammenhang mit der Ketten- u. Kolloidstruktur sowie der Mikro- u. Makro-Brownschen Bewegung behandelt. (Trans. Faraday Soc. **43**. 447—62. Juli 1947. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.) W. Broser. 4010

Robert Schwarz, *Die Chemie der Silicone.* Vf. gibt an Hand des Buches „An Introduction to the Chemistry of the Silicones" von Eugene G. Rochow, New York: John Wiley u. Sons Inc. London: Chapman u. Hall, Ltd. 2. Aufl. (1947) u. einigen Patentschriften in Kürze einen zusammenfassenden Einblick in das neue Kapitel der Siliciumchemie. (Naturwiss. **34**. 285—88. 1947. Lübbecke, Westf.) Holst. 4010

L. Bateman, *Photolyse von Kautschuk.* Kautschuk zers. sich bei Bestrahlung im Vakuum mit UV-Licht, dessen Wellenlänge kleiner als 4000 Å ist. Bei Bestrahlungstempp. von weniger als 150° wird der Kautschuk sehr schnell unlösl. u. entbindet ein Gasgemisch, das hauptsächlich aus H_2 besteht. Wahrscheinlich findet bei der Rk. ein Dissoziationsvorgang statt, der dem einfacher Olefine analog ist. Bei Bestrahlung oberhalb 150° kann im entbundenen Gas Isopren nachgewiesen werden. (J. Polymer Sci. **2**. 1—9. Febr. 1947. Welwyn Garden City, England, Brit. Rubber Producers Res. Assoc.) W. Broser. 4030

Eric T. Dewar und **E. G. V. Percival**, *Die Polysaccharide von Carragheen.* 2. Mitt. *Das Polysaccharid von Gigartina stellata.* (1. vgl. C. **1943**. II. 719.). Das aus Gigartina stellata mit heißem W. extrahierte Polysaccharid lag hauptsächlich als Ca-Salz vor, enthielt aber daneben noch Mg, Na u. K, hatte $[\alpha]_D^{15} = +51°$ (W.), einen SO_4- Geh. von 23,9% u. gab bei der Hydrolyse 40% Galaktose. Es ähnelt also sehr dem Polysaccharid aus Chondrus crispus (vgl. 1. Mitt.). Von nNaOH bei 160° werden in 3 Tagen 62% der Sulfatgruppen abgespalten. Die freie Säure hatte $[\alpha]_D^{19} = +43°$, einen SO_4-Geh. von 25,9% u. ein Äquivalentgewicht von 371. Bei der Acetylierung nach Pacsu u. Mullen (C. **1941**. II. 1510) wurde ein Acetylderiv. mit 19,1% $COCH_3$ erhalten, das bei der Methylierung ohne Verlust von SO_4 ein Methylderiv. mit $[\alpha]_D^{15} = +43°$, mit 18,6% OCH_3 u. 24,7% SO_4, 3,8% Ca u. 0,9% Mg lieferte. Von den Hydrolysenprodd. desselben konnte *2.6-Dimethylgalaktose* (I) isoliert werden, deren F. jedoch um 11° tiefer lag als der von Oldham u. Bell (C. **1938**. I. 3474: J. chem. Soc. [London] **1945**. 692) gefundene. Neben I wurde nur wenig Lävulinsäuremethylester isoliert. Derivv. der 2-Ketogluconsäure wurden nicht gefunden. Ob die Schwefelsäurereste in demjenigen Teil des Moleküls stehen, aus dem I hervorgegangen ist, oder in dem noch nicht identifizierten Anteil, bleibt offen. In Anbetracht des OCH_3-Geh. des methylierten Polysaccharids dürfte aber auch in diesem Anteil nur *eine* OH-Gruppe der Galaktoseeinheit für die Bindung der Schwefelsäure in Betracht kommen.

Versuche: I, $C_8H_{16}O_6$, aus Essigester mit PAe. große Platten, F. 119—120°, $[\alpha]_D^{15} = +48° \rightarrow +87°$ (W.; c = 0,67); gab mit Phenylhydrazin u. Essigsäure *6-Methylgalaktosazon*, $C_{19}H_{24}O_4N_4$, F. 201—203°. Das aus I mit 1%ig. methanol. HCl bereitete Methylfuranosidgemisch gab ein sirupöses Tosylderiv., dessen Tosylgruppe nicht gegen Jod austauschbar war. — *2.6-Dimethylgalaktonsäure*, $C_8H_{16}O_7$, Sirup, $[\alpha]_D^{17} = +26°$ (W.; c = 1,6). — *2.6-Dimethylgalaktonsäure-γ-lacton*, $C_8H_{14}O_6$, durch Dest. der vorst. Verb. bei 180°/0,02 mm, Sirup, $n_D^{18} = 1{,}4760$, $[\alpha]_D^{17} = -49° \rightarrow -24°$ (W.; c = 1,09; Gleichgewicht nach 28 Tagen). — *2.6-Dimethylgalaktonsäureamid*, $C_8H_{17}O_6N$, aus A. Nadeln, F. 154—155°, $[\alpha]_D^{16} = +46°$ (W.; c = 0,85). — *2.6-Dimethylgalaktonsäurephenylhydrazid*, $C_{14}H_{22}O_6N_2$, F. 140°. — *2.6-Dimethyl-β-methyl-d-galaktosid*, $C_9H_{18}O_6$, aus dem Acetylderiv. von I mit HBr-Essigsäure u. Umsetzung der sirupösen Acetobromverb. mit CH_3OH u. Ag_2CO_3, aus Ae. + PAe. hygroskop. Nadeln, F. 72°, $[\alpha]_D^{19} = -22°$ (Chlf.; c = 0,9). — *2.6-Dimethyl-3.4-monoaceton-β-methylgalaktosid*, $C_{12}H_{22}O_6$, Sirup, der nach Destillation bei 100°/0,1 mm krist., F. 55°. — *2.6-Dimethylgalaktoseanilid*, $C_{14}H_{21}O_5N$, aus A. Nadeln, F. 121—122°, $[\alpha]_D^{17} = +15°$ (A.; c = 0,7). (J. chem. Soc. [London] **1947**. 1622—26. Dez. Edinburgh, Univ.) Ohle. 4050

H. Pallmann und **H. Deuel**, *Übersicht über die Chemie und Physik der Pektinstoffe und Besprechung der neueren Literatur 1937—1946.* 18. Mitt. *über Pektinstoffe.* Im 1. Teil wird eine Literaturübersicht über Definition u. Nomenklatur der Pektinstoffe, Vorkommen, Extraktion u. Reinigung, Konst., Charakterisierung u. Analyse, sowie das Verhalten des Pektinmakromol. gegenüber Säuren, Baser u. Oxydationsmitteln gegeben. (Chimia [Zürich] **1**. 27—33. 15/2. 1947. Zürich, ETH, Agrikultur-chem. Inst.) Matschke. 4050

H. Pallmann und **H. Deuel**, *Übersicht über die Chemie und Physik der Pektinstoffe und Besprechung der neueren Literatur 1937—1946 (Schluß).* Fortsetzung der Literaturübersicht über Eigg. der Pektinstoffe wie Löslichkeit, Salzbldg., Koagulation, Dissoziation, Viscosität, Strömungsdoppelbrechung, Gelierung sowie über Pektinenzyme u. Pektinderivate. Am Schluß geben Vff. einen Überblick über die prakt. Bedeutung der Pektinstoffe. (Chimia [Zürich] **1**. 51—56. 15/3. 1947.) Matschke. 4050

R. Signer, *Über die Molekülgröße des Seidenfibroins.* Vortragsreferat (20. Juni 1946). In Fibroinlsgg. liegen langgestreckte Fadenmoleküle vor, deren Länge 900 bis 1000 Å u. deren Breite 8—15 Å beträgt. Das Äquivalentgewicht von Fibroin wurde aus der Säurebindung zu 7600 berechnet. Bei Behandlung von Fibroin mit n. Lauge, erfolgt Abbau der Polypeptidketten auf $^1/_{10}$. (Chimia [Zürich] **1**. 92—93. 12/4. 1947.) Zahn. 4070

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E_1. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Jacques Duclaux, *Koordination in der biologischen Chemie.* Die Fähigkeit von Mikroorganismen, sich mit 1000fach größerer Geschwindigkeit fortzubewegen, als der Brownschen Bewegung entspricht, sowie der Mechanismus des neuro-muskulären Syst. höherer Tiere ist durch die Koordination vieler Einzelrkk. zu erklären. Für die Übertragung der Impulse in einem Nervenstrang, die elektron. Art ist, scheint es Vf. natürlicher zu sein den ganzen Nervenstrang als ein einziges, evtl. meterlanges Makromol. aufzufassen. Übertragung u. Koordination sind in einem Syst. kleiner, voneinander isolierter Moll. nicht erklärbar. Auch die hohe Geschwindigkeit des Stärkeabbaus durch Amylase oder die photochem. Anomalie der Chlorophyllassimilation ist nur so begreifbar. Nach Vf. ist die biol. Chemie als eine elektron. aufzufassen; die tote Welt als „Brownsche" u. die belebte Welt als „Nicht-Brownsche". (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224**. 1793—96. 30/6. 1947.) Keller. 4100

Paul Ancel, *Über zwei Abarten von Brachymelie, die beim Hühnerembryo durch zwei chemische Substanzen erhalten werden.* Die durch Behandlung von Hühnerembryonen mit *Eserinsulfat* (I) erhaltene *achondroplast. Brachymelie* war durch Mißbildung der langen Knochen des Beins gekennzeichnet. Makroskop. ähnelt sie den durch *β-Aminobenzolsulfamid* (II) hervorgerufenen Störungen. Sie unterscheidet sich von der mit *Colchicin* (III), in Verb. mit I, *Na-Methylarsinat* oder *Trypaflavin* erzeugten Brachymelie. Die gleiche Mißbildung, wie hier z. B. *Brachymelie*, kann also je nach der Natur der chem. Substanz (I u. III) verschied. Charakter haben; andererseits können verschied. Stoffe (I u. II) die gleiche Mißbldg. mit den gleichen Kennzeichen hervorrufen, wie z. B. *achondroplast. Brachymelie.* (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225**. 782—84. 3/11. 1947.) K. Maier. 4101

L. W. Moshajewa, *Über die Wirkung oberflächenaktiver Substanzen auf den Wassereintritt in die Pflanzenzelle.* Oberflächenakt. Stoffe (*Isopropylalkohol* [I], *Isobutylalkohol* [II], *Isoamylalkohol* [III]) stimulieren in geringen Konzz. den Wassereintritt in die Pflanzenzelle, während größere Konzz. ihn, vermutlich durch Aktivierung des Wasseraustritts aus dem Protoplasma in die Vakuole, unterdrücken. Auch der durch *Heteroauxin* (IV) bewirkte erhöhte Wassereintritt in die Zelle wird durch I, II u. III gehemmt. — Die akt. Wasseradsorption ist bes. groß in der Periode des maximalen Zellenwachstums, sowie bei Stimulierung des Wuchses durch IV, während bei Wachstumsstillstand u. ungenügender Sättigung der Zellen mit W. der Wassereintritt auf osmot. Wege stattfindet. — Die Verss. wurden mit in Sand aufgezogenen Sonnenblumenpflänzchen der Sorte „*Saratow 169*" im Thermostaten bei 25° durchgeführt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **57**. 509—12. 11/8. 1947. Moskau, Landw. Timirjasew-Akad.) v. Pezold. 4150

L. Algera, J. J. Beijer, W. van Iterson, W. K. H. Karstens und **T. H. Thung**, *Einige Angaben über die mit dem Elektronenmikroskop erhaltene Struktur von Chloroplasten.* An Hand eindrucksvoller, zum Teil mit Schrägbedampfung gewonnener Bilder wird die Struktur der Chloroplasten untersucht. Der Chloroplast enthält Körner, die bei der Tulpe nach Form u. Größe bes. konstant sind (ca. 6 μ Durchmesser). Eine innere Struktur dieser Körner kann nicht wahrgenommen werden. Das Stroma hat möglicherweise noch eine besondere Struktur. — Die Chloroplasten sollen unter dem Einfl. irgendeines äußeren Faktors aus ihrer Oberfläche Stoffe ausscheiden lassen, die wahrscheinlich aus Phosphatid bestehen. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **1**. 517—26. Dez. 1947. Lisse, Labor. for Flowerbulb-Res.; Delft, Neth. Inst. El. Micr.; Leiden, Bot. Labor.; Buitenzoog, Inst. Phytopath.) v. Borries. 4150

A. M. Malkow, *Blockierung hochmolekularer Eisenverbindungen durch Phosphate und andere Komplexbildner.* XI. Mitt. *Die Rolle der Phosphate bei Oxydationsprozessen.* (X. vgl. Malkow u. Kal, Біохемічний Журнал [Biochemic. J.] **13**. [1939.] 3.) Die Extraktion von Fe aus dem Zellinnern erfolgt am besten mit Ortho- u. Metaphosphat bei p_H 8,0, mit Pyrophosphat bei p_H 4,5. Bei gleichem p_H nimmt die Vollständigkeit der Extraktion ab in der Reihe: Orthophosphat > Metaphosphat > Pyrophosphat > Wasser. Wenn zu Hefe Komplexbildner zugesetzt werden, wird nicht nur das Reserve-Fe, sondern auch das fermentative Fe extrahiert, u. zwar nach der Reihenfolge: Orthophosphat > Pyrophosphat > Citrat > Wasser. Eine Verstärkung der Extraktion des intracellularen Fe tritt ein, wenn außer Orthophosphat noch Salze der Brenztrauben-, Essig- oder Bernsteinsäure zugegeben werden. Der Prozeß der Blockierung des intracellularen Fe verläuft in der n. funktionierenden Zelle anscheinend auf Kosten der intracellularen Komplexbildner, unter denen die intracellu-

lare H_3PO_4 an erster Stelle steht, die beim natürlichen Zerfall der hochmol. P-Verbb. der Zelle frei wird. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17.** (79.) 436—42. 1947.) R. K. Müller. 4150

László J. Havas, *Heilende Wirkungen auf Pflanzenkrebs durch Verdunkeln der Sproßspitzen.* Tomatenpflanzen werden mit einem sehr virulenten Stamm von *Bacterium tumefaciens* infiziert. Der Hauptsproß der Hälfte aller Pflanzen wird 10 cm weit mit schwarzen Tuchkappen verdunkelt. 8 Tage nach der Infektion entstehen die Tumoren. Das Gewicht der Tumoren der Pflanzen mit verdunkelten Spitzen ist gegenüber den nicht verdunkelten Kontrollen auf die Hälfte reduziert. Damit verbunden ist ein Dickerwerden der Wurzeln u. Sprosse, eine Zunahme der Blütenzahl u. Abnahme der Zahl der Früchte. (Magyar Biol. Kutatóintézet Munkái [Arb. ung. biol. Forsch.-Inst.] **17.** [2] 141—48. 1947. Brüssel, Univ., Inst. Path. Anat. u. Tihany, Hung. Biol. Res. Inst.) Moewus. 4160

David M. Greenberg und **Martin P. Schulman,** *Anwendung von Stoffwechsel-Antagonisten bei Krebsuntersuchungen.* Ausgehend von dem bekannten Antagonismus zwischen *p-Aminobenzoesäure* u. *Sulfanilamid* suchten Vff. antagonist. Stoffe zu den Eiweißbausteinen, um dadurch das gesteigerte Wachstum des Krebsgewebes zu beeinflussen. Sie stellten die dem *Glykokoll, Alanin, Phenylalanin, Leucin* u. *Valin* entsprechenden Aminosulfonsäuren her u. injizierten sie sarkomtragenden Mäusen. Wrkg. auf die Tumoren wurde nicht beobachtet. (Science [New York] **106.** 271—72. 19/9. 1947. Berkeley, Univ. of California, Med. School, Div. of Biochem.) Erxleben. 4160

George E. Moore, *Fluorescein als Agens bei der Differenzierung normaler und maligner Gewebe.* Herly (Cancer Res. **4.** [1944] 227) fand verschied. Aussehen gut- u. bösartiger Brusttumoren im UV-Licht. Vf. stellte fest, daß bei Injektion von *Fluorescein* (I) in tumorverdächtige Organe das Tumorgewebe bei der 3—8 Stdn. später erfolgenden Operation durch deutliche Fluoreszenz im UV-Licht erkannt werden konnte. Bei 46 untersuchten Tumoren ergaben sich 9 Fehldiagnosen, z. T. durch Ödem- u. Cystenbldg. oder Ggw. von zuviel nekrot. Gewebe, das natürlich I nicht aufnimmt. Gut geeignet erschien die Meth. für Gehirntumoren. (Science [New York] **106.** 130—31. 8/8. 1947. Minneapolis, Univ. of Minnesota, Med. School, Dep. of Surgery.) Erxleben. 4160

Charles Huggins, Sung Ting Yü und **Ralph Jones jr.,** *Hemmende Wirkung von Äthylcarbamat auf Prostata-Krebs. Urethan* (I) bewirkte in mehreren Fällen einen Rückgang von Tumoren der Prostata; allerdings liegt die tox. Dosis wenig oberhalb der heilenden, so daß die Anwendung von I mit Vorsicht u. unter dauernder Kontrolle der Leucocytenzahl geschehen muß. Die *Androgen*wrkg. in den Prostatazellen u. die Glykolyse zellfreier Gehirnextrakte werden durch I nicht beeinflußt. Das Wachstum eines transplantablen Rattensarkoms konnte durch Injektionen von I unterdrückt werden. (Science [New York] **106.** 147—48. 15/8. 1947. Chicago, Univ., Dep. of Surgery.) Erxleben. 4160

E_2. Enzymologie. Gärung.

Mary Jane Kreko Leonard und **R. H. Burris,** *Eine Übersicht über die Transaminasen in Pflanzen.* Vff. untersuchten die von Braunstein u. Kritzmann (C. **1938.** II. 2964) beschriebene Umaminierung: *l-Glutaminsäure* (I) + *Oxalessigsäure* $\rightleftharpoons$ *α-Ketoglutarsäure* + *l-Asparaginsäure* (II) an den Embryonen keimender Samen. Bei Gerstenkeimlingen nahm der Umaminierungsquotient zunächst mit dem Alter zu, bis zu 120 Stunden. Weizenkeimlinge enthielten sehr wirksame Transaminasen, sowohl für die genannte Rk. als auch für die Umwandlung von I in *Alanin.* Auch die höheren ausgewachsenen Pflanzen (Sojabohnen, Kartoffeln, Tomaten, Rüben, Karotten u. a. m.) enthalten Fermente für die Umaminierung I $\rightleftharpoons$ II, u. zwar in Blatt, Stamm, Wurzel, Knolle u. Frucht. Die Wirksamkeit der Gewebe nahm mit dem Alter ab u. war bei der ausgewachsenen Pflanze wesentlich geringer als bei den 2 Wochen alten Pflänzchen. (J. biol. Chemistry **170.** 701—09. Okt. 1947. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Biochem., Coll. of Agriculture.) Erxleben. 4210

Carl-Erik Danielsson und **Evald Sandegren,** *Untersuchungen über Gersten- und Malzamylase.* Vff. bestätigen die Beobachtung von Osborne, daß beim Fraktionieren der Eiweißkörper von Malz u. Gerste die Amylasewirksamkeit mit den mittels Ammoniumsulfat fällbaren Albuminfraktionen gefällt wird. Die Amylasewirksamkeit der Präpp. wächst mit steigender Reinheit des Albumins. Die Albumine aus Gerste u. Malz verhalten sich beim Ultrazentrifugieren völlig gleich (Sedimentationskonstante $S_{20} = 4{,}6$ S). — Beim Aufbewahren von wss. Lsgg. des reinen Malzalbumins bei + 1°

wird α-Amylase (best. nach Windisch-Kolbach) nach einiger Zeit in stärkerem Maße ausgefällt als β-Amylase (best. nach Wohlgemuth); vielleicht findet sich hier ein Weg zur Trennung der beiden Komponenten. — Hält man die Lsg. 3 Monate bei + 4°, so bildet sich kein Nd.; es tritt ein Verlust an α- wie an β-Amylase von etwa 20% ein. — Durch Ultrafiltration, Abkühlen u. Trocknen im Vakuum über $CaSO_4$ kann ein hochwirksames, unbegrenzt haltbares Präp. der beiden Amylasewrkgg. erhalten werden. — Elektrophoret. verhalten sich α- u. β-Amylase aus Malz im Gebiet p_H 4,4—8,2 prakt. gleich; wahrscheinlich kann mittels Elektrophorese eine Trennung der beiden Wrkgg. nicht erreicht werden. — Isoelektr. Punkt für α- u. β-Amylase: p_H 5,75. (Acta chem. scand. **1**. 917—28. 1947. Upsala, Univ., u. Stockholm, Stockholm Brewing Co.) Hesse. 4210

F. Wortmann, *Untersuchungen über den Diastasegehalt der Haut und seine Beeinflußbarkeit durch lokale Applikation verschiedener Pharmaka.* Am Ort der Einw. wurde nach der Meth. Schuppli der Einfl. verschied. elektrophoret. in die Haut gebrachter Stoffe geprüft u. eine Änderung des Fermentstoffwechsels erkennbar. *Thyroxin* (I) steigert den Geh. an Hautdiastase (II), woraus auf einen pheripheren Angriffspunkt für I geschlossen wird; *Vitamin C* verursacht raschen u. deutlichen Abfall von II; *Vitamin E* bewirkt eine geringe Steigerung von II, wirkt gleichfalls peripher. *Thiouracil*, zeigte bei der angewandten Meth. keine Wirkung. (Dermatologica [Basel] **94**. 237—55. 1947. Basel, Univ., Dermatol. Klinik.) Kunzmann. 4210

A. Denys und **Jeane Levy**, *Bestimmung der Pseudocholinesterase und der spezifischen Cholinesterase in einem beide Diastasen enthaltenden Präparat.* Es wird die Kontraktion des Froschmuskels durch *Benzoylcholin* (I) bezw. *Isovalerylcholin* (II), *Isoburylcholin* (III) u. *Acetylcholin* (IV) in Ggw. bezw. Abwesenheit von *Eserin* für I u. II, von *Coffein* für III u. von *Procain* für IV untersucht. Auf Grund der Verss. läßt sich *Pseudocholinesterase* (V) charakterisieren u. An- oder Abwesenheit von V in Präpp. feststellen, außerdem die V-Aktivität direkt bestimmen u. der Geh. an spezif. V ermitteln u. schließlich die spezif. *Cholinesteraseaktivität* des Präp. errechnen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 731—35. Juli 1947.) Schormüller. 4210

Roger K. Bonnichsen, **Britton Chance** und **Hugo Theorell**, *Katalasewirksamkeit.* Mit einer abgeänderten Meth. zur Best. der Katalase (I), bei welcher mit 50mal höherer Konz. von I als bisher gearbeitet wurde, wird gezeigt, daß die Geschwindigkeitskonstante der Rk. erster Ordnung nahezu unabhängig von der Zeit ist, linear mit der Konz. von I verläuft, unabhängig von der Konz. des Substrates (wenigstens bis zu einer Konz. von 0,1 Mol) ist u. von der Temp. nur wenig beeinflußt wird. — Die Geschwindigkeitskonstanten für Zerlegung von H_2O_2 durch I u. für die Bldg. der Zwischenverb. sind annähernd gleich, wenn beide Werte auf Molarität der Katalase berechnet werden. — Die Zwischenverb. aus Katalase u. H_2O_2 beherrscht nicht die Rk. gemäß den Forderungen der Theorie von Michaelis. — Die Aktivierungsenergie der Rk. zwischen I aus Pferdeblut u. H_2O_2 beträgt 1700 ± 100 cal. — Die Zahl der wirksamen Zusammenstöße zwischen I u. H_2O_2 ist groß u. nähert sich dem für die Rk. von Hämoglobin u. O_2 bzw. Peroxydase u. H_2O_2 ermittelten Werten. Die Reaktionsgeschwindigkeit für I + H_2O_2 ist beträchtlich geringer, als sich aus der Zusammenstoßtheorie berechnet. — Es sprechen verschied. Gründe gegen einen, bei der Einfachheit der Rk. auch sonst nicht benötigten Kettenmechanismus. — Die Inaktivierung der I durch Säure bzw. durch Acetat verläuft langsam; in Ggw. von Substrat ist das Ausmaß der Inaktivierung stark erhöht. — In den Anfangsstadien der Rk. ist die Wrkg. der I im Gebiet von p_H 7—3,5 fast konstant. — Durch übermäßige Verd., hohe Substratkonz., Ggw. von Acetat kann die Inaktivierung der I während ihrer Wrkg. auf H_2O_2 verstärkt u. der Übergang in eine weniger wirksame Form gefördert werden. (Acta chem. scand. **1**. 685—709. 1947. Stockholm, Med. Nobelinst.) Hesse. 4210

K. Bailey und **S. V. Perry**, *Die Rolle der Sulfhydrylgruppen bei der Wechselwirkung zwischen Myosin und Actin.* Vff. untersuchen die Wechselwrkg. von Rattenmyosin u. *Actin* in 0,5 mol. KCl u. finden, daß diese nicht den Gesetzen des n. elektrostat. Reaktionstyps unterliegt, sondern von der Ggw. von SH-Gruppen im *Myosin* (I) abhängt. Diese SH-Gruppen hängen außerdem mit der *Adenosintriphosphatase*-Aktivität des I zusammen. Bei der Prüfung ihrer Oxydation durch Reagenzien wie Jodosobenzoat, H_2O_2 u. J_2, ihrer Substitution durch Chlormercuribenzoat oder ihrer Alkylierung mit Jodacetamid ergibt sich eine Verminderung der Enzymaktivität u. der Fähigkeit, *Actomyosin* zu bilden. Die in Rede stehenden SH-Gruppen sind vor allem die oxydablen u. mit Nitroprussidnatrium reagierenden Gruppen. Es werden verschied. Möglichkeiten zur Erklärung dieser Wechselwrkg. diskutiert, doch ergibt sich kein Hinweis darauf, daß eine spezif. chem. Gruppierung im Actinpartner hierzu notwendig

ist. Vff. nehmen an, daß Enzyme, die Adenosintriphosphat benötigen, immer durch SH-Gruppen charakterisiert sind. Im Anschluß werden im Zusammenhang mit eigenen Versuchsergebnissen die Resultate früherer Unterss. von Szent-Györgyi u. dessen Schule diskutiert. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **1**, 506—16. Dez. 1947. Cambridge, England, Bioche n. Labor.) Schormüller. 4210

E_3. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

W. Frei und **T. Brunner**, *Beziehungen zwischen Zellteilung und Oxydation bei Bakterien.* Ausgehend von der Hypothese, daß der Atmungsapp. der Zelle chem. u. physikochem. sich von dem Eiweißsynth.- u. Proliferationsapp. unterscheide, u. daß somit diese beiden Zelleinrichtungen gegen chem. u. physikal. Noxen verschied. empfindlich sein könnten, daß aber funktionell beide insofern in Zusammenhang stehen müßten, als die Eiweißsynth. des Energiezuschusses bedürfe, wurden die Beziehungen zwischen Zelloxydation u. Zellproliferation bzw. Protoplasmabldg. untersucht. Die Voraussetzungen wurden in mancher Beziehung experimentell bestätigt. Es liegt kein eindeutiger Beweis dafür vor, daß die Proliferation von Bakterien, Hefen u. Trichomonaden eine Schädigung länger überdauert als die Oxydationsvorgänge; vielmehr wurde das Gegenteil bewiesen. Chem. Noxen u. UV-Bestrahlung vernichten die Proliferationsfähigkeit von Zellen bei Erhaltung einer mehr oder weniger geschädigten Oxydationsfähigkeit. (Helv. physiol. pharmacol. Acta **5**, 252—64. Okt. 1947. Zürich, Univ., Vet. path. Inst.) Hellmann. 4300

G. Ja. Swet-Moldawski, *Von der Wirkung der Dämpfe ätherischer Öle auf Einzeller.* Die protistocide Wrkg. von 22 *ätherischen Ölen* wird nach der Meth. des hängenden Tropfens an *Paramaecium caudatum* u. *Euglena viridis* untersucht. Die Wrkg. ist sehr verschieden. So tötet z. B. das äther. Öl von *Andropogon citratus* die Paramaecien 10mal rascher ab als jenes von *Pimpinella anisum*, das von *Heracleum bellosum* 20mal rascher als jenes von *Ledum palustre*, was bei der Anwendung für therapeut. Zwecke zu beachten wäre. Euglena erwies sich dem *Eucalyptus globulus* gegenüber als 4mal, u. dem Heracl. bell. gegenüber sogar als 24mal widerstandsfähiger als Paramaecium, was insofern von Interesse ist, als Euglena der Pflanzenwelt, die Paramaecien der Tierwelt näher stehen. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] **23**, 292—316. 1947. Moskau, Med. Inst. des Gesundheitsministeriums der RSFSR, Lehrstuhl für allg. Biol.) Rentz. 4320

Raymond Latarjet, *Untersuchung der Vermehrung eines Bakteriophagen mit Hilfe von Röntgenstrahlen.* Junge *Escherichia coli*-Kulturen ($8 \cdot 10^7$/cm³) werden bei 37° mit ca. $5 \cdot 10^6$/cm³ *Phagen* T_2, welche die Lyse 22 Min. nach der Impfung unter Bldg. von ca. 130 Phagen pro Bacterium hervorrufen, geimpft, wobei jedes Bacterium nur 1 Phagen aufnimmt. Die nichtabsorbierten Phagen sind durch das spezif. Antiserum inaktivierbar. Während der Latenzperiode werden Proben der Bakteriensuspension steigenden Dosen Röntgenstrahlen (33 kV, 40 mA, 0,05 mm Al-Fenster, 0,9 Å, mittlere Intensität im Präp. 65000 r/Min.) ausgesetzt u. die Überlebenszahlen für jede Dosis bestimmt. Die Überlebenskurve als Funktion der Bestrahlungsdosis läßt 3 Phasen der Latenzperiode erkennen: bis zur 7. Min. stellt sie eine mit der Inaktivierungskurve des reinen, extracellulären Phagen ident. Gerade dar, d. h. es haben innerhalb der Bakterienzelle noch keine Vermehrungen, jedoch nach anderen Befunden wichtige Synthesen stattgefunden; bis zur 13. Min. erfolgt dann augenscheinlich eine Vermehrung, während der Widerstand der infizierten Bakterien gegenüber der Röntgenbestrahlung zunimmt; bis zur 18. Min. Zunahme der Strahlenempfindlichkeit der neugebildeten Phageneinheiten, kein weiterer Zuwachs der Phagenbildung. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225**, 825—27. 3/11. 1947.) K. Maier. 4321

A. A. Imschenetzki, *Die Entdeckung der Antibiotica und die Aufgaben der allgemeinen Mikrobiologie.* (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] **23**, 327—35. 1947.) Rentz. 4340

Paul Courmont, Henri Gardère und **G. Deries**, *Die antibiotische Wirkung von Penicillin gegen Schüttelkulturen von Kochbacillus S.A. P.C.* In einzelne Röhrchen wurden 5 ccm mit Pepton u. Glycerin versetzte Bouillon eingefüllt u. mit je 20 Millionen Keimen von *Tuberkelbacillen S.A.P.C.* angeimpft. Die Röhrchen wurden in fallender Reihe mit 5000 bis 10 E/ccm *Penicillin* (I) versetzt u. bei 37° unter Schütteln 40 Tage bebrütet. Bis zum 5. Versuchstag bewirkten selbst die geringsten I-Konzz. (10^{-40} E/ccm) gegenüber den Kontrollen eine vollständige Hemmung. Eine I-Konz. von 625 E/ccm hemmte 13 Tage lang das Wachstum; I-Konzz. ab 2500 E/ccm bewirkten auch noch nach einer Versuchsdauer von 40 Tagen vollständige Hemmung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**, 119—22. Febr. 1947. Lyon, Inst. bacteriol.) Irrgang. 4340

Millard J. Horn, D. Breese Jones und **Amos E. Blum**, *Mikrobiologische Bestimmung von Valin in Proteinen und Nahrungsstoffen.* Der *Valin*geh. von 31 verschied. Proteinen u. Nahrungsstoffen wurde mit Hilfe von *Streptococcus faecalis* bestimmt. Die Ergebnisse stimmen gut mit den nach anderen mikrobiol. Methoden erhaltenen überein. (J. biol. Chemistry **170**. 719—23. Sept. 1947. Washington, U. S. Dep. of Agriculture, Agr. Res. Admin., Bureau of Human and Home Economics.) Hellmann. 4360

R. I. Ewentowa, *Über die Möglichkeit einer sensibilisierenden Wirkung nach einmaliger Zufuhr von Diphtherie-Anatoxin.* In Verss. an Meerschweinchen konnte nach einer einmaligen Anatoxingabe eine Sensibilisierung des Organismus weder gegenüber dem Diphtherietoxin noch gegenüber lebenden Diphtheriekulturen festgestellt werden. (Педиатрия [Pädiatrie] **147**. Nr. 3. 42—44. Zentrales wiss. Pädiatr. Forschungsinst. des Gesundheitsministeriums der RSFSR.) Rentz. 4371

L. Ss. Resnikowa und **M. Ja. Timochina**, *Die Bedeutung des Autoklavierens bei der Herstellung von Gonokokkenantigenen.* Nach Torikato u. Mitarbeitern sollen Emulsionen von Kulturen, die 30 Min. gekocht wurden, im Vgl. zu Nativkulturen in vitro u. in vivo stärkere *Antigen*-Eigg. haben, da beim Kochen die thermolabilen hemmenden Substanzen zerstört werden. Zwecks Überprüfung stellte man 4 Serien von Gonokokkenantigenen her u. führte damit an 3133 Seren die Rk. nach Bordet-Genzon durch. Die Arbeit bestätigt die Angaben Torikatos. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] **1947**. Nr. 4. 35—38. Juli/Aug. Moskau, Klin. Dermato-venerol. Krankenhaus.) Rentz. 4371

John Wirth, Pascu Athanasiu, Georges Barski und **Odile Croissant**, *Elektronenmikroskopische Untersuchung von Protoplasmaeinflüssen in Nierenzellen in Reinkulturen, die mit Pockenvirus infiziert sind.* Vff. beobachteten mit Hilfe des Elektronenmikroskops in Reinkulturen von epithelialen Zellen der Niere (Hase) nach Infektion mit *Pockenvirus* die Bldg. von Einschlüssen, die von Gebilden, welche Elementarkörperchen des Virus darstellen können, umgeben sind. In nichtinfizierten Zellen wurde keine Einschlußbldg. festgestellt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225**. 827—29. 3/11. 1947.) K. Maier. 4374

W. I. Jakuschew, *Vorhandensein eines Virus im Liquor bei der infektiösen Encephalomyelitis der Pferde.* Bei 6 von 7 künstlich infizierten Pferden wurde das Virus gefunden. Meth.: Den Tieren applizierte man durch Suboccipitalstich in den Subarachnoidalraum 2 ccm des 1:20 verd. Encephalomyelitisvirus Nr. 1, das man vorher durch Hühnerembryonen hatte passieren lassen. Nach Erkrankung des Pferdes entnahm man 10 ccm Liquor u. injizierte Kaninchen 0,1—0,3 ccm davon in das Gehirn bzw. suboccipital sowie weißen Mäusen 0,1 ccm ins Gehirn u. 0,2 cm^3 subcutan u. intramuskulär. Der letale Ausgang der Verss. spricht für das Vorhandensein des Virus im Liquor. Beim Fehlen typ. Symptome beim Pferd ist auch kein Virus nachweisbar, selbst wenn die Pferde eingehen. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] **23**. 305—08. 1947. Moskau, Allunions-Inst. für exp. Veterinärmedizin, Abt. für Physiol. der Haustiere.) Rentz. 4374

E_4. Pflanzenchemie u. -physiologie.

F. Firbas und **H. Sagromsky**, *Untersuchungen über die Größe des jährlichen Pollenniederschlags vom Gesichtspunkt der Stoffproduktion.* In der Gegend von Boxberg wurden in der Zeit vom 24. Februar bis 25. August 1945 an 12 Standorten Bestimmungen des Pollen-Nd. durch Auffangen in Konservenbüchsen in etwas Glyzerin mit $CuSO_4$ u. Auszählen vorgenommen. Es ergaben sich für Baumpollen zwischen 1691 u. 11381, für alle Pollen zwischen 4688 u. 27240 Pollenkörner je cm^2 schwankende Werte, je nach der Entfernung der Beobachtungsorte von den wesentlichen Pollenquellen. Der Anteil der einzelnen Pollenarten wird berücksichtigt. Aus den Literaturangaben über die chem. Zus. der einzelnen Pollen kann errechnet werden, daß etwa reich blühende Haseln u. Erlen auf die von ihnen eingenommene Bodenfläche eine Pollenmenge ausstreuen, die ca. 10% der Eiweißerzeugung u. 50% der Fetterzeugung eines gleichgroßen Roggenfeldes entspricht. Der durchschnittliche Pollen-Nd. = etwa 10 kg je Hektar liefert je Hektar jedoch nur 1 kg Eiweiß u. 1 kg Fett. Für die Ernährung ombrogener Hochmoore spielt der mit dem Wind verwehte Pollen kaum eine wesentliche Rolle als Lieferant von Mineralstoffen. (Biol. Zbl. **66**. 129—40. 1947. Göttingen u. Tübingen.) Junkmann. 4400

A. Ceruti, *Isolierung eines Chloro- und eines Chromochondrioms in vitro.* Durch verschieden starkes Zentrifugieren von reifen Prothallien von *Ginkgo biloba* u. nachfolgende Ultrafiltration gelang Vf. die Isolierung von 3 verschied. Chondriomen u. zwar

eines Chloro-, eines Chromo- u. eines Leukochondrioms. Sie unterscheiden sich morpholog. u. mkr. u. durch ihr Verh. bei der biochem. Analyse. Das Chlorochondriom bildet Stäbchen oder kleine Kügelchen, welche sich mit Janusgrün leicht anfärben. Das Chromochondriom tritt nur in Kügelchen auf, die bedeutend kleiner sind; das Leukochondriom ist noch bedeutend kleiner. Beide färben sich nur schwach mit Janusgrün. Chem. stellt die Chloroverb. ein Gemisch aus α- u. β-Chlorophyll, Carotinoiden, Xanthophyll, Flavonfarbstoff, Albumin, Globulin, Prolamin u. in verd. KOH lösl. Proteinfraktionen dar, daneben finden sich Spuren von Fett, Lecithin u. Steriden. Die Chromoverb. ist ähnlich zusammengesetzt, jedoch frei von Chlorophyll. Das Flavon ist lösl. in den üblichen organ. Solventien, wenig lösl. in verd. Alkalien, unlösl. in sd. Wasser. In Chloroformlsg. wird es durch $SbCl_3$ goldgelb, in Ggw. von H_2SO_4 blutrot gefärbt. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] **2.** 828—29. Juni 1947.) Grimme. 4420

N. Emmelin und **W. Feldberg**, *Der Mechanismus des Stiches der gemeinen Brennessel (Urtica urens).* In den Brennesselhaaren fanden Vff. 3 physiol. akt. Substanzen in gelöster Form: *Histamin* (I), *Acetylcholin* (II) u. einen nicht identifizierten Stoff (vgl. C. **1947.** 1383), der kontrahierend auf die glatte Muskulatur wirkte. I u. II wurden durch ihre physiol. u. einige physikal.-chem. Eigg. bestimmt. Die Konz. von I in der Haarfl. betrug 0,002—0,001, von II 0,01 u. mehr. Die Menge an II ließ sich wegen Abwesenheit von *Cholinesterase* sogar im einzelnen Haar bestimmen. Die brennende Empfindung in der Haut konnte durch Injektion von II nur bei gleichzeitiger Zufuhr von I erzielt werden. I u. II fanden sich auch in geringeren Konzz. in den Nesselblättern. Vielleicht werden sie dort gebildet u. dann in den Haaren angesammelt. — Vff. halten die Wrkg. des Nesselstiches durch die Anwesenheit von I u. II für völlig oder zum mindesten weitgehend erklärbar; die Annahme eines eventuell enzymat. Nesselgiftes, das I in der Haut freimachen soll, wird dadurch überflüssig. — Die Bedeutung der muskelkontrahierenden Substanz für den Mechanismus des Stiches konnte noch nicht geklärt werden. (J. Physiology **106.** 440—55. 15/10. 1947. Cambridge, Univ., Physiol. Labor.) Erxleben. 4420

A. J. Staverman, *Die Dissipationsreaktion beim Assimilationsprozeß.* 1. Mitt. Vf. berücksichtigt für die Kinetik der Assimilation (I) neben den verschied. I-Rkk. auch Dissipationsrkk., wobei die Reihenfolge der Rkk. von untergeordneter Bedeutung ist. Er entwickelt daraus eine allg. Gleichung für die I-Kurve, die mit der experimentell gefundenen übereinstimmt, u. weist nach, daß die Theorie von Gaffron u. Wohl (C. **1936.** II. 2397) den Versuchsergebnissen nicht gerecht wird. Im allg. ergeben sich S-förmige I-Kurven, sie werden nur linear, wenn bes. Beziehungen zwischen gewissen Reaktionskonstanten bestehen. Die Ableitungen des Vf. berücksichtigen nur die Ordnung der Rkk., ohne daß a priori Annahmen über die reagierenden Moll. gemacht werden. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **1.** 398—406. Sept. 1947. Delft Plastics Inst.) Erxleben. 4460

A, J. Staverman, *Die Dissipationsreaktion beim Assimilationsprozeß.* 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Wassink u. Mitarbeiter (Enzymologia **11.** [1944.] 282) hatten die Wrkg. verschied. Gifte auf Photosynthese u. Fluorescenz des Chlorophylls untersucht. Vf. folgert daraus, daß gewisse Gifte (*Urethan*, NaN_3) die Assimilation zu Beginn der Reaktionskette stören, während andere (KCN, NH_2OH) dies erst am Ende tun. Die ersteren bewirken eine ausgesprochene S-Form der Assimilationskurve, die letzteren beeinflussen die Kurvenform nicht. Demnach mußte der Anfang der Reaktionskette eine quantensammelnde Rk. enthalten, u. der Mechanismus des Energietransportes wäre gleich dem in Krystallen u. manchen Polymoll. gefundenen. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **1.** 407—09. Sept. 1949.) Erxleben. 4460

Helen A. Machata, R. H. Burris und **P. W. Wilson**, *Fixierung von isotopem Stickstoff durch isolierte Knöllchen.* In früheren Verss. (Wilson u. Burris, Bacteriol. Rev. **11.** [1947.] 41) war gelegentlich N_2-Fixierung durch isolierte Knöllchen beobachtet worden. Auch die ebenfalls mit ^{15}N ausgeführten neuen Verss. bewiesen die N_2-Aufnahme nicht unzweideutig. Das für die Fixierung in dem symbiot. Syst. Leguminosenwurzeln-Knöllchenbakterien verantwortliche Agens ist also noch nicht sicher definiert. (J. biol. Chemistry **171.** 605—09. Dez. 1947. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Agricult. Bacteriol. and Biochemistry.) Erxleben. 4460

K. K. Reddi und **K. V. Giri**, *Einfluß der Varietät, Düngung und Keimung auf den Vitamin-B_1-Gehalt der Erdnuß. — Arachis hypogae.* Die großen Unterschiede im *Vitamin-B_1*-Geh. der Erdnuß sind hauptsächlich artbedingt, wie durch Verss. mit 40 verschied. Varietäten gezeigt wurde. 48% des vorhandenen B_1 sind an Protein gebunden u. können durch Papain abgespalten werden. Während der Keimung sinkt der Geh. an Gesamt-

B_1 allmählich, außerdem wird das gebundene B_1 gespalten. Einfl. der Düngung auf die B_1-Menge in der Erdnuß wurde nicht beobachtet. (Current Sci. **16**. 285. Sept. 1947. Bangalore, Indian Inst. of Sci., Dep. of Biochem.) Erxleben. 4482

G. M. Pssarew, *Zur Frage der Rolle des Heteroauxins bei den formbildenden und Wachstums-Prozessen der Pflanzen.* Die Verss. wurden an Sojabohne ausgeführt. Die *Heteroauxin*-(I)-Konz. wurde in den jungen Pflanzen auf dem Wege über Vakuum-Infiltration während der für die Entw. günstigen Lichtperioden erhöht. Diese Anreicherung mit I hatte eine entscheidende Wrkg. sowohl auf die Zeit des Erscheinens von Knospen wie auf den Beginn des Blühens. Das Erscheinen der Knospen wurde um 24,1 Tage, der Beginn des Blühens um 16,8 Tage im Vgl. zu den Kontrollen verzögert. Die Schnelligkeit der Blätterbldg. wurde nur für die während der Durchführung der Vakuuminfiltration sich bildenden Blätter verlangsamt. Die Entw. der nachfolgenden Blätter verlief sogar etwas beschleunigter als bei den Kontrollen. Es muß angenommen werden, daß ein Teil des zugeführten I vorübergehend in einem inaktivierten Zustande gespeichert wird, um im Laufe des weiteren Wachstums nach u. nach verwendet zu werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **56**. 877—80. 11/6. 1947. Rostow a/Don, Molotow-Univ.) du Mans. 4485

Roberf J. Weaver, *Reaktion gewisser pflanzlicher Wachstumsregulatoren mit Ionenaustauschstoffen.* Vf. untersuchte das Verh. von 6 pflanzlichen Wachstumsregulatoren (*2.4-Dichlorphenoxyessigsäure* (I), *NH_4-2.4-dichlorphenoxyacetat* (II), *Cupri-2.4-dichlorphenoxyacetat* (III), *Ca-2.4-dichlorphenoxyacetat* (IV), *2.4.5-Trichlorphenoxyacetat* (V) u. *Isopropyl-N-phenylcarbamat* (VI)). Verwendet wurden 4 techn. Kationenaustauschstoffe (*Amberlite IR-100*, *Zeo-Karb H*, *Decalso* u. *Zeo-Dur*) sowie 2 Anionenaustauschstoffe (*Amberlite IR-4B* u. *De-Acidite*). Die beiden erstgenannten Kationenaustauscher adsorbierten beträchtliche Mengen I, II, III, IV u. VI, weniger V. Die Rk. mit *Decalso* u. *Zeo-Dur* war gering — Null. Die Anionenaustauscher adsorbierten weniger III als I, II oder IV. Die Verss. zeigen, daß die Adsorption von I u. seinen Salzen durch Ggw. von Ionenaustauschstoffen im Boden wesentlich verändert werden kann. — Ferner wurde versucht, I durch Chloridlsgg. aus den Adsorbaten zu eluieren. Danach scheint es möglich, daß im Boden I oder eines seiner relativ unlösl. Salze durch NH_4, Na- u. a. Ionen in lösl. Zustand übergeführt wird. (Science [New York] **106**. 268—70. 19/9. 1947. Chicago, Univ., Dep. of Botany.) Erxleben. 4485

R. E. Carlyle und **J. D. Thorpe**, *Einwirkung von Ammonium- und Natrium-2.4-dichlorphenoxyacetat auf Hülsenfrüchte und die Rhizobiumbakterien.* Laboratoriums- u. Gewächshausverss. zur Best. von a) der Konz. von NH_4- u. Na-2.4-Dichlorphenoxyacetat(I), welche das Wachstum von Rhizobium leguminosarum, R. phaseoli, R. trifolii, R. lupini, R. japonicum u. R. meliloti hemmen; b) der Wrkg. der I-Salze auf Knötchenbldg. u. Wachstum von Bohnen, Erbsen, Rotklee u. Alfalfa; c) der relativen Wirksamkeit von NH_4- u. Na-I. Resultate: Die verwendeten Pflanzen sind sehr empfindlich gegenüber niedrigen Konzz. an NH_4- u. Na-I in der Bodenlösung. Enthält die Bodenlsg. $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ I-Salze, so werden Keimung, Wachstum u. Knötchenbldg. gehemmt. Jedenfalls sind diese 4 Hülsenfrüchte gegen die I-Salze empfindlicher als die entsprechenden Rhizobiumbakterien, deren Wachstum erst bei einer Konz. von 0,03% (200 lbs./acre) gegenüber 0,21 lbs. bei den Leguminosen selbst gehemmt wird. NH_4-I ist meist von stärkerer Wrkg. als Na-I. (J. Amer. Soc. Agronom. **39**. 929 bis 936. Okt. 1947. Moscow, Id., Idaho Agric. Exp. Stat., Dep. of Bacteriol.)
Scheifele. 4485

E_5. Tierchemie und -physiologie.

K. M. Rudall, *Röntgenuntersuchungen über die Verteilung von Faserproteinarten in der Wirbeltierepidermis.* Die Faserproteine der Epidermis (I) verschied. Wirbeltiere (Amphibien, Vögel (II), Reptilien (III) u. Säugetiere) wurden untersucht. Es wurde gefunden, daß der Typ des α-Keratins vorherrscht, bes. bei den elast. Teilen von I. Die harten Keratinstrukturen bei II u. III sind vom Typ des Federkeratins. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **1**. 549—62. Dez. 1947. Leeds, England, Univ.) v. Pechmann. 4520

Irene T. Greenhut, Richard L. Potter und **C. A Elvehjem**, *Der Gehalt von Phenylalanin und Tryptophan im Fleisch.* Vff. führten mit *Lactobacillus arabinosus* mikrobiol. Bestimmungen von *Phenylalanin* u. *Tryptophan* an Fleisch aus u. geben den Prozentgeh. dieser Aminosäuren an, bezogen sowohl auf das frische Fleisch direkt, als auch auf den Kjeldahl-Stickstoff, der zu 16% ermittelt wurde. Vff. geben die Werte an, die sie für einige Organe (Muskel, Zunge, Herz, Leber, Niere, Gehirn) von Rind, Kalb, Lamm u. Schwein gefunden haben. (Arch. Biochemistry **15**. 459—64. Dez. 1947. Wisconsin/Madison, Univ., Coll. of Agricult., Dep. of Biochem.) Hothum. 4520

Ward L. Sims und **David W. Bishop**, *Jahreszeitliche Schwankung der gonadotropen Wirksamkeit der getrockneten Hypophysenvorderlappen von Rana pipiens.* Vorderlappen werden bei 94° getrocknet (48 Stdn.) u. bis zum Gebrauch im Exsiccator aufbewahrt. Verglichen wurde Material, das im Januar (I) bzw. im März (II) gewonnen worden war. Von II waren nur 25 bis 75% der Menge von I erforderlich, um die gleiche Ovulationssteigerung zu erzielen. Diese Wrkg. hängt nur vom Spendermaterial ab u. nicht von der Konst. des Empfängers. Das Trocknen hat keinen Einfl. auf die Wirksamkeit. (Science [New York] **106**. 588. 12/12. 1947. Univ. of Colorado, Dep. of Biology.) Lüpnitz. 4560

A. Je. Rabkina, *Der tägliche Bedarf des Organismus an Thyroxin.* Junge männliche Ratten erhielten mit dem Futter 10 Tage lang täglich 0,3, 1, 3 bzw. 30 mg *Methylthiouracil* (I) als antithyreoide Substanz u. gleichzeitig 2, 4, 6, 8 bzw. 10 g *Thyroxin* (II) subcutan. Der Bedarf des Tierorganismus an II wurde nach der Menge beurteilt, die eine Hypertrophie der Drüse durch 0,3—30 mg I verhindert. Zwecks Aufrechterhaltung des Gewichts u. der n. Histostruktur der Drüse waren im Sommer etwas weniger als 4 g, im Winter zwischen 2 u. 6—7 g II erforderlich. Es findet somit keine Zentralisation, d. h. keine direkte chem. gegenseitige Beeinflussung von I u. II statt. (**Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины** [Bull. exp. Biol. Medizin] **23**. 364—67. 1947. Moskau, Allunions-Inst. für exp. Endokrinologie, Labor. für Morphologie.) Rentz. 4562

N. L. Gerbilski und **M. G. Sakss**, *Der Einfluß von Thyroxin auf die postembryonale Entwicklung des Sternstörs (Acipenser stellatus).* Die frühesten Entwicklungsstadien des Sternstörs wurden unter Einw. von *Thyroxin*lsgg. ($1 \cdot 10^{-7}$ u. $2 \cdot 10^{-7}$) gesetzt, bei völligem Hungern der Larven. Die Entw. der Versuchstiere verlief schneller als die der Kontrollen. Es trat jedoch unter denselben eine starke Letalität ein, die auf erhöhten O_2-Verbrauch zurückgeführt wird. Die jungen Stadien des Sternstörs besitzen am 17. bis 19. Entwicklungstag bereits eine Schilddrüse. Der Regulationsmechanismus der postembryonalen Entw. der Fische stimmt mit dem der Amphibien überein. (**Доклады Академии Наук СССР** [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **55**. 667—70. 1/3. 1947.) du Mans. 4562

G. T. Pawlow, *Wirkung des lipotropen Faktors der Bauchspeicheldrüse auf den Lipoid- und Glykogengehalt der Leber von Ratten bei experimenteller alipotroper Fettinfiltration.* 1. Mitt. Eine Gruppe von Ratten erhielt die alipotrope Diät nach Best (5% Casein, 40% Sonnenblumenöl, 49% Glucose, 2% Agar, 4% Salzmischung; auf 100 g Nahrung 1 Tablette Vitaminkomplex). Jede Ratte erhielt insges. 10 Tage lang je 10 g. Eine 2. Gruppe bekam die gleiche Diät u. dazu 15—120 mg des lipotropen Faktors (aequivalent mit 1—10 g Rohpankreas). Die konstatierte Fettinfiltration ist charakterisiert durch bedeutende Zunahme der Triglyceride der Leber. Die absol. Phospholipoidmenge nimmt ab. Cholesterin u. Glykogen bleiben unverändert. Zufuhr des lipotropen Faktors senkt die Triglyceride u. steigert das Verhältnis Phospholipoide/Triglyceride; Cholesterin bleibt unbeeinflußt oder wird herabgesetzt, Glykogen deutlich erhöht. Infolge einer Glykogenanhäufung in der Leber kommt es unter Wrkg. des lipotropen Faktors des Pankreas zu einer Hemmung der Ablagerung des Nahrungsfettes. (**Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины** [Bull. exp. Biol. Medizin] **23**. 354—57. 1947. Moskau, Allunions-Inst. für exp. Endokrinologie, Pathophysiol. Abtlg.) Rentz. 4564

Ed. Frommel, A. Bischler, Ph. Gold, M. Favre und **F. Valette**, *Das „Chloromanganat" des Acetylcholins. Die Möglichkeit, ein pleodynamisches Medikament in ein oligodynamisches überzuführen, und metallische Toxizität.* Die Überführung von *Acetylcholin* in das komplexe *„Chloromanaganat"* (I) macht aus einer pleodynam. Substanz eine oligodynam. wirkende. Die Wrkg. zeigt, daß I nur schwer hydrolysierbar ist, auch nicht durch Cholinesterase. Metall. Intoxikation durch I ist nicht zu befürchten, da bei dem Geh. von 11% Mn bei Injektionen nur 3,6 γ/kg u. bei peroralen Gaben nur 601 bis 1202 γ/kg gegeben werden. Der große Toleranzbereich wird diskutiert. (Schweiz. med. Wschr. **77**. 1298—1300. 13/12. 1947. Genève, Fac. de Méd., Inst. de Therap.) Kunzmann. 4566

W. W. Kowalski und **I. A. Pletenewa**, *Der Tagesrhythmus des Blutzuckers.* Die Unterss. wurden an 31 schwangeren Frauen jeweils zweimal in 24 Stdn. durchgeführt. Vor jeder Probenahme blieb die Untersuchte 8—10 Stdn. nüchtern. Bei 17 Frauen war der *Zucker*-Spiegel am Tage höher als bei Nacht, bei 10 war das Verh. umgekehrt, bei 4 waren die gefundenen Werte am Tage wie in der Nacht die gleichen. Der hohe Zuckerspiegel im Blut entspricht der sympathicoton. Einstellung des Regulationssyst. bei erhöhtem Adrenalin u. Ca im Blut u. bei vermindertem Koeff. K/Ca. Der niedrige Spiegel

entspricht dem erhöhten Parasympathicotonus mit vorherrschendem Acetylcholin, Aktivierung der Insulinfunktion, Erhöhung des K-Geh. im Blut u. einem hohen K/Ca Koeffizienten. Die Unterschiede im Rhythmus des Zuckerspiegels innerhalb der 24 Stdn. entsprechen anscheinend dem verschied. Tagesrhythmus der regulierenden Systeme. Den hohen Tagesgeh. des Zuckers im Blut findet man bei über 50% der Frauen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 835—38. 11/6. 1947. Inst. für Geburtshilfe der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR.) DU MANS. 4572

Herbert Winzeler, *Die Blutkonservierung bei Brutschranktemperatur.* Die Konservierung des Blutes bei Brutschranktemp. macht durch die zeitliche u. quantitative Raffung die Veränderungen, die das extravasierte Blut obligat erleidet, bes. deutlich u. führt durch den vertieften Einblick in die Biologie u. Pathogenese zu Erkenntnissen, die wieder bei der Praxis der Kaltblutkonserve verwertet werden können. Es wurde der Einfl. dieser Konservierungsmeth. auf die Leuko- u. Erythrocytenfraktion untersucht u. die bes. Verlaufsform der K- u. Haemolysekurve im Plasma bzw. Serum u. ihre gegenseitige Beziehung erkannt. Die Bedeutung der osmot. Resistenz als Kriterium für die Beurteilung des Konservenblutes ist noch nicht eindeutig geklärt. Es ist anzunehmen, daß die Wärmekonservierung als fein u. schnell reagierende Dauerprüfung des Blutes sich einführen wird. (Schweiz. med. Wschr. **77.** 1225—29. 22/11. 1947. Zürich, Univ., Frauenklinik.) SCHULENBURG. 4572

Thor Halse jun., *Über die vegetative Regulation der Fibrinolyse.* Die *fibrinolyt. Aktivität* des Blutes sinkt innerhalb einer Stde. nach subcutaner Gabe von 0,1 g *Acetylcholin* auf einen Bruchteil des Ausgangswertes ab, sie erreicht ein Minimum nach ca. 6 Stdn. u. erholt sich im Laufe eines Tages wieder. Entsprechend verhält sie sich nach Gabe von 0,0005 g *Prostigmin* subcutan. Zu einem Anstieg auf den doppelten bis 4fachen Wert mit Aktivitätsmaximum nach ebenfalls 6 Stdn. u. folgender Normalisierung innerhalb eines Tages kommt es nach 0,02 g *Veritol*, 0,015 g *Pervitin*, 0,75 g *Stryphnon* u. 100 M. E. *thyreotropen Hormons.* Die Aktivität zeigt ferner einen ausgesprochenen Tagesgang mit Maximum um Mittag u. Minimum um Mitternacht. Vermutlich gehen vegetative Tonuslage u. *Fibrinolyse* parallel, indem letztere bei Sympathicotonie zu-, bei Parasympathicotonie abnimmt. (Schweiz. med. Wschr. **77.** 411—13. 5/4. 1947. Freiburg, Univ., Chirurg. Klin.) JUNG. 4572

Anton Fonio, *Neuere Untersuchungen über die retraktionsauslösende Funktion der Thrombocyten.* In Fortsetzung früherer Arbeiten wurde durch geeignete Behandlung aus venösem Blut plättchenhaltiges (I), plättchenfreies Plasma (II) u. eine Plättchenemulsion (III) hergestellt, die zur Prüfung der Retraktions-(R)-Wrkg. der Thrombocyten (Thr) benutzt wurden. Es zeigte sich, daß I n. R. aufweist, recalcifiziertes II erst nach Zusatz von III. Ohne Plättchen tritt also keine R. auf; sie bleibt auch aus auf Zusatz von Plättchenextrakt, ist also durch intakte Zellen bedingt. Blutfremde korpuskuläre Elemente (Kaolin, Kieselgur) bewirken Gerinnung ohne Retraktion. Isolierung eines Retraktozyms aus dem R-Prod. gelang nicht; auch Zusatz des ausgespreßten Serums bewirkte keine Retraktion. Vf. erklärt die R als eine Folge der Ausstoßung der Protoplasmaringe aus den Thr.-Agglutinaten u. des Zusammenrückens der Thr.-Granula, deren Häufchen fester zusammengedrängt werden u. so einen Zug auf die Fibrinmaschen ausüben. (Verh. schweiz. naturforsch. Ges. **127.** Versammlung 104—06. 1947.) SCHULENBURG. 4573

E. Géro, *Die Bestimmung der Ascorbinsäure mit Methylenblau bei Gegenwart von Vitamin P.* Substanzen mit Vitamin P-Wrkg. (bes. *Catechin*) scheinen fähig zu sein, die Ascorbinsäure (I) vor Oxydation nicht allein durch O_2, sondern auch durch Methylenblau zu schützen. Ggw. von Vitamin P kann somit die sehr erheblichen Differenzen in den Resultaten der Vitamin C-Best. nach TILLMANS u. nach der Methylenblaumeth. verursachen. (Bull. Soc. Chim. biol. **29.** 998—1005. Okt./Dez. 1947.) SCHEUNERT. 4587

Max Lévy, Michel Sapir, Suzanne Mignon und B. Haffner, *Kriterien der Wirksamkeit von Vitamin D.* Der Bedarf vor Erwachsenen u. Greisen an *Vitamin D* (I) ist bisher noch nicht ausreichend erforscht. Vff. haben zur Lsg. dieses Problems nach krit. Studium der charakterist. Zeichen des I-Mangels sich darauf beschränkt, im Blutserum der 161 Versuchspersonen den anorgan. P, den totalen Ca-Geh. u. die Phosphatase zu ermitteln u. deren Schwankungen zu berücksichtigen. Sehr häufig wird gefunden, daß bei einer leichten Erhöhung des Phosphatasegeh. Ca u. P erniedrigt sind. Die Senkung des P-Spiegels wurde am häufigsten (bei 60% aller Fälle) gefunden. Vff. nehmen an, daß diese Veränderungen auf chron. I-Mangel zurückzuführen sind. Dies erscheint auch deshalb berechtigt, weil unter dem Einfl. von I diese Veränderungen verschwinden, nach darauf folgendem I-Entzug aber wieder auftreten. Es scheint trotz normalem Blutbild

ein Mangel an I bestehen zu können. Hierfür spricht, daß manche Versuchspersonen verhältnismäßig hohe I-Dosen erhalten können, ohne daß es gelingt, eine n. Blutzusammensetzung herbeizuführen. Ferner erleidet unter dem Einfl. von I der P-Spiegel des Blutes — gleichgültig, ob er bei Beginn des Versuchs n. oder herabgesetzt war, stets eine mehr oder weniger erhebliche Erhöhung, fällt aber dann trotz Fortsetzung der Behandlung wieder ab. Dies entspricht Beobachtungen von Guest, Warkany u. Grabill (vgl. J. Lab. clin. Med. **27.** [1942.] 557). (Bull. Soc. Chim. biol. **29.** 1007—21. Okt./Dez. 1947.) Scheunert. 4587

A. W. Palladin, *Vitamin K.* Das *Vitamin K* der Pflanzen unterscheidet sich vom Vitamin K_2 der Mikroorganismen sowohl chem. wie auch durch größere Aktivität. *2-Methyl-1.4-naphthochinon,* das sich von K_1 u. K_2 durch völliges Fehlen der Seitenkette unterscheidet u. auch als *Vitamin* K_3 bezeichnet wird, ist gleichfalls antihämorrhag. wirksam. Vf. hat 1942 das *Vikasol,* eine Bisulfatverb. des Methylnaphthochinons, hergestellt, die in W. lösl., oral anwendbar u. intravenös injizierbar ist. Unterss. des Vf. u. seiner Mitarbeiter bestätigten den günstigen Einfl. des Vitamins auf Blutungen infolge Hypoprothrombinämie, u. a. auch bei Hyperthyreosen. Es ist ferner wirksam bei verschied. parenchymatösen u. capillaren Blutungen bei n. Prothrombingeh. (Hämorrhoidal-, Nasen-, Uterusblutungen, Hämoptoe usw.) u. beschleunigt die Heilung von Wunden, nekrotisierenden Prozessen, Erfrierungen usw. Vikasol wirkt nicht nur auf das Prothrombin, sondern wahrscheinlich auch auf das Fibrinogen, sowie auf die Endothelien u. Gewebe. Es wird nicht im Organismus abgelagert, sondern rasch umgewandelt; der Wirkungsmechanismus ist nicht bekannt. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] **23.** 239—47. 1947.) Rentz. 4587

Brendan J. Senior und **W. Kearney,** *Kückensterblichkeit infolge kriegsbedingter Weizenabfallverfütterung.* Junge Kücken starben schon, bevor sie drei Wochen alt waren, wenn ihr Futter 50—80% Kleie aus 85%ig. ausgemahlenem Weizenmehl enthielt; der Geh. an Rohfaser betrug 9—10%. Bei Verfütterung von Hafer mit 10% oder mehr Rohfaser trat kein Exitus ein. — Symptome: Verstopfung in verschied. Teilen des Darmes, Enteritis u. zumeist eine geringe Anämie. Die Todesursache ließ sich nur durch die Annahme erklären, daß außer der Rohfaser andere, gleichfalls unverdauliche Kohlenhydrate in enormer Menge im Futter enthalten waren. — Durch Beigabe von Glucose (im Trinkwasser), durch Tierkohle u. durch feinstes Vermahlen des Futters konnten die Symptome zum Teil gebessert werden. (Econ. Proc. Roy. Dublin Soc. **3.** 293—310. Mai 1947. Dublin, Univ. Coll., Animal Nutrit. Depart.) Klingmüller. 4589

R. Je. Lejensson, *Der Einfluß qualitativ verschiedener Ernährung auf den Cholesteringehalt im Blute gesunder Kinder.* Es zeigte sich, das es beim Überwiegen von Kohlenhydraten in der Nahrung zu einer gesetzmäßigen Erhöhung, bei Überwiegen von Eiweiß hingegen zu einer gesetzmäßigen Herabsetzung des *Cholesteringeh.* im Blut kommt. (Педиатрия [Pädiatrie] **1947.** Nr. 6. 54. Nov./Dez. Swerdlowsk, Med. Inst., Lehrstuhl für Infektionskrankheiten der Kinder.) Rentz. 4589

Karl Thomas und **Günther Weitzel,** *Der derzeitige Stand des Kunstfettproblems.* (Vgl. Dtsch. med. Wschr. **71.** [1946.] 18.) Bei der Entw. des *Kunstfettes* als Ersatznährstoff ist die biol. Kontrolle maßgebend. Von den Naturfetten abweichende (in Höhe bis zu 50%) vorkommende Fettsäuren mit ungerader C-Zahl unterliegen der β-Oxydation u. werden verbrannt. Die sogenannten diazidogenen Monocarbonsäuren C_9–C_{11} sind in der geringen in Frage kommenden Menge unschädlich. Die als Schlackensäuren im Harn isolierten Dicarbonsäuren C_6–C_{11} werden als schwer verbrennbar bis zu $^2/_3$ unverändert ausgeschieden u. heute bei der Herst. vollkommen entfernt. Die gleichfalls als Schlackensäuren im Harn nachgewiesenen Gemische verzweigter Carbonsäuren sind, abgesehen von den hauptsächlich vorkommenden Methylverbb., schwer fermentativ zugänglich. Im Wollfett ist auch das Vork. von methylverzweigten Fettsäuren nachgewiesen. Alkylsubstituierte Dicarbonsäuren erhöhen die Bernsteinsäureausscheidung. Synthet. Fette mit Anreicherung verzweigter Glyceride wirken tox. u. wachstumshemmend. Es wird daher ein Kunstfett um so harmloser sein, je weniger verzweigte Ketten es enthält. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. **87.** 255—56. Okt. 1947. Leipzig u. Erlangen, Univ., Physiol.-chem. Inst.) Langecker. 4589

Claude Fromageot und **Hubert Clauser,** *Methionin und α-Aminobuttersäure.* Wurden Ratten mit *Arachin* als Eiweißqu lle gefüttert, so hörte das Wachstum auf u. die Tiere starben aus Mangel an *Methionin* (I). Vff. fanden, daß sich in dieser Nahrung I weitgehend durch ein Gemisch von *Cholin* u. *α-Aminobuttersäure* ersetzen ließ. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **1.** 449—51. Sept. 1947. Paris, Labor. de Chimie biol. de la Faculté des Sciences.) Erxleben. 4589

Alexander Je. Braunstein, *Umaminierung und die Funktionen der Dicarbonsäuren im Stickstoff-Stoffwechsel.* Zusammenfassende Darst. der Umaminierung. Im einzelnen werden besprochen die nichtbiol. Umaminierung im Vgl. zur biol., das Enzymsyst., die Rkk. im tier., pflanzl. u. Mikroorganismus, Bedeutung für den Aminosäurestoffwechsel, Rolle der Dicarbonsäuren im N-Stoffwechsel. (Advances Protein Chem. **3.** 1—52b. 1947. Moskau, Akad. der Med. Wiss. der USSR, Inst. für biol. u. med. Chem.)
Hellmann. 4596

Maurice Errera und **Jesse P. Greenstein,** *Die Wirkung verschiedener Ketosäuren auf die Desaminierung von Glutamin.* Vff. bebrüteten einige Ketosäuren bei p_H 6,8 in Ggw. von wss. Rattenleberextrakt mit *Glutamin* (I). Nur *Brenztraubensäure* (II) hatte eine beträchtliche Wrkg. auf die Desaminierung von I. Während 14 Mol I weniger als 0,5 Mol Ammonium-Stickstoff lieferten, wurden aus der gleichen Menge I in Ggw. von 46 Mol II ungefähr 9 Mol Ammonium-N frei. Das Reaktionsmaximum liegt bei 28 Mol I u. 92 Mol II. Auch *Phenylbrenztraubensäure* (III) beschleunigt die Desaminierung. Sie hat ihr Wirkungsmaximum bei 3 Mol III auf ein Mol I. *α-Ketoglutarsäure, α-Ketopropionylglycin, Phenyl-α-ketopropionylglycin* u. *Lävulinsäure* förderten die Desaminierung von I nur wenig oder gar nicht. Es gelang, jede der Ketosäuren fast quantitativ als 2.4-Dinitrophenylhydrazon zu isolieren. Die Absorptionsspektren dieser Verbb. werden beschrieben. Bei der Prüfung der *Milchsäure* wurde gefunden, daß sie nur geringe Wrkg. hat. (Arch. Biochemistry **15.** 449—57. Dez. 1947. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Nat. Cancer Res. Inst.) Hothum. 4596

George Bosworth Brown, Paul M. Roll und **Liebe F. Cavalieri,** *Die Oxydation von Harnsäure in vivo.* Nach Verfütterung von Harnsäure mit isotop. ^{15}N in 1- u. 3-Stellung in Mengen von 249 mg je kg Körpergewicht täglich während 3 Tagen bei Ratten wurde das Vorhandensein einer gleichmäßigen Verteilung des isotop. N zwischen den Hydantoin- u. Harnstoffanteilen des gebildeten u. im Harn ausgeschied. *Allantoins* festgestellt. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen bei Verfütterung von Adenin überein. Damit ist die Oxydation von Harnsäure in vivo über ein symmetr. Zwischenprod. entsprechend einem gleichartigen Vorgang bei der Oxydation in vitro mit alkal. Permanganat nachgewiesen. Ein Abbau der Harnsäure zu NH_3 oder Harnstoff fand nicht statt. Die aus den Eingeweiden isolierten Cu-Purine enthielten keinen ^{15}N. (J. biol. Chemistry **171.** 835. Dez. 1947. New York, Sloan-Kettering Inst. for Cancer Res.) Schwaibold. 4596

M. C. Wilkening und **B. S. Schweigert,** *Ausnützung von d-Tryptophan durch Küken.* Küken vom weißen Leghorn u. solche aus Kreuzungen dieser Rasse mit New Hampshire erhielten zu einer Basaldiät, deren Eiweiß zum größten Teil aus oxydiertem Casein u. Gelatine bestand, *l-* bzw. *dl-Tryptophan* (I) wobei sich zeigte, daß sie bei *dl*-I-Gaben stärker an Gewicht zunehmen, als der darin enthaltenen *l*-I-Menge entspricht. Vff. werten das Ergebnis als eine 17—40%ig. Ausnutzung des *d*-I durch den Kückenorganismus. (J. biol. Chemistry **171.** 209—12. Nov. 1947. Texas, Agricult. and Mechanical Coll., Dep. of Biochem. and Nutrition.) Hellmann. 4596

I. Abelin, *Über den fördernden Einfluß der Fette und Lipoide auf den Glykogenstoffwechsel der Leber.* Beigabe von Öl oder Fett zu einer n. Kost führte bei Ratten zu einer Förderung der stofflichen Ausnutzung der Kohlenhydrate u. zur vermehrten Ablagerung von Glykogen in der Leber. Die gehärteten Fette wirkten nicht so günstig wie die natürlichen Fette u. Öle. (Helv. physiol. pharmacol. Acta **5.** 412—21. 1947. Bern, Univ., Med. Chem. Inst.) Hellmann. 4596

K. Dey, *Einige Beobachtungen über den Calciumstoffwechsel bei Ratten, denen Suspensionen von Calciumtriphosphat injiziert wurden.* Ratten erhielten eine einmalige Injektion einer Suspension von $Ca_3(PO_4)_2$ (entsprechend 20 mg Ca) in den Beinmuskel. Nach verschied. Zeiten wurden Versuchstiere getötet, u. es wurde der Ca-Geh. des behandelten Muskels bestimmt. Die Ca-Werte stiegen während der ersten 8 Tage an, dann nahmen sie allmählich ab u. hatten nach 22 Tagen einen Stand erreicht, der der injizierten Menge entsprach oder darunter lag. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **1.** 434—36. Sept. 1947. Utrecht (Niederl.), Univ., Labor. of Physiol. Chem.)
Erxleben. 4596

J. Groen, W. A. van den Broek und **H. Veldman,** *Resorption von Eisenverbindungen durch den Dünndarm bei der Ratte.* Resorptionsverss. an abgebundenen Darmschlingen von Ratten verschied. Alters. *Fe* wird nur als $Fe^{\cdot\cdot}$ resorbiert. Beim n. p_H des Dünndarms (6,0) geht alles *Fe* in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ oder in nicht resorbierbare Komplexverbb. über. Zugabe organ. Säuren (*Citronen-, Wein-, Bernstein-, Äpfel-, Brenztrauben-, Glutamin-* oder *Asparaginsäure*) oder saurer Reduktionsmittel (*Ascorbinsäure, Cystein,*

Glutathion, Formaldehydsulfoxylat) begünstigt durch Verschiebung des p_H des Darminhalts nach der sauren Seite die Resorption, die ohne solche Zusätze bei *Ferro-, Ferri-* oder *Eisenkomplexverbb.* unmeßbar klein ist. *HCl* u. H_3PO_4 werden selbst so rasch resorbiert, daß sie keinen Einfl. auf die *Fe*-Resorption haben. Die Theorien der *Fe*-Resorption werden diskutiert. Nach den Befunden scheint die Zugabe größerer Mengen *Ascorbinsäure* zu *Fe*-Präpp. nützlich. Die Bedeutung verschied. in der n. Nahrung vorkommender Stoffe für die Fe-Resorption erscheint so in neuem Licht. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **1**, 315—26. Juni 1947. Amsterdam, Netherlands Cancer Inst., Chem. Dep. and Univ., Labor. of Physiol. Chemistry.) Junkmann. 4596

Luigi Marinelli und **Valentino Giunti**, *Glucosekonzentration der Cerebrospinalflüssigkeit und die glykoregulatorischen Nervenzentren.* Vff. haben zuerst bei Hunden, dann beim gesunden Menschen unter Ausschaltung von Freundeinfll. festgestellt, daß nach Einführung einer 10%ig. Glucoselsg. in den Liquor cerebrospinalis unter Verdoppelung seines Glucosegeh. eine deutliche, aber nach ca. 15 Min. wieder abklingende Hypoglykämie eintrat. Sie führen sie zurück auf den chem. Reiz, den die Änderung des Glucosegeh. im Liquor auf die glykoregulator. Nervenzentren ausübt. (Schweiz. med. Wschr. **77**, 1231—32. 22/11. 1947. Perugia, Univ., Inst. di Clinica med. gen. e Terapia medica.) Schulenburg. 4597

Margery Cutting und **R. A. McCance**, *Die Wirkung von Calciumionen auf die Atmung von Nierenschnitten neugeborener und ausgewachsener Ratten.* Nach den zum Teil sich widersprechenden Angaben der Literatur scheinen die Ca-Ionen (I) in physiol. Mengen die O_2-Aufnahme von fein zerkleinertem u. homogenisiertem Gewebe zu hemmen u. die O_2-Aufnahme von Säugetierleber- u. Nierenschnitten nur mäßig zu fördern bzw. nicht zu ändern. Krebs nimmt an, daß die homogenisierten Gewebe zugefügten I die intracellularen Enzyme hemmen. In Verss. mit Gewebsschnitten bleiben die I außerhalb der Zellen u. üben ihre Wrkgg. nur an den Membranen aus. Vff. untersuchen die Atmung von Nierenschnitten neugeborener u. ausgewachsener Ratten u. finden 1., daß I in physiol. Mengen die Atmung von Nierenschnitten (ausgewachsener Tiere), die in Ringer-Phosphatlsg. bei p_H 6,8 suspendiert sind, in der 1. Stde. nicht beeinflussen, in der 2. Versuchsstde. den O-Verbrauch relativ hoch halten u. die N-Verluste aus den Schnitten vermindern; 2., daß I unter gleichen Bedingungen die Atmung von Schnitten neugeborener Ratten in den ersten beiden Versuchsstdn. etwas hemmen u. die N-Verluste nicht herabsetzen; 3., daß Zugabe von I zu Nierenschnitten ausgewachsener Tiere, die in Ringer-Bicarbonatslsg. suspendiert sind, den N-Verlust herabsetzen. Vff. nehmen daher an, daß die Zellmembranen zur Zeit der Geburt eine andere Lipoidproteinstruktur besitzen als während der Reife. (J. Physiology **106**, 405—10. 15/10. 1947. Cambridge, Univ., Dep. of exp. Med.) Schümann. 4597

A. T. Cameron, The Taste Sense and the Relative Sweetness of Sugars and other Sweet Substances. New York: Sugar Research Foundation. 1947. (IX + 72 S.)

E_6. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

S. Moeschlin und **J. Meili**, *Einfluß des Urethans auf das normale Blutbild beim Menschen.* Tägliche Gaben von 3—4 g *Urethan* (I) über 1—2 Monate bewirkten im n. Blut nach leichtem Anstieg der Lymphocyten in den ersten Tagen einen deutlichen Abfall bis zu einer Red. auf $^1/_3$—$^1/_5$ des Anfangswertes nach 4 Wochen; nach dem Absetzen von I stieg ihre Zahl wieder an. Bei überempfindlichen Personen können die Lymphocyten bei dieser Dosierung fast völlig verschwinden, so daß bei längerer I-Medikation die Lymphocytenzahl überwacht werden muß. Die Granulocytenzahl stieg in den ersten 10 Tagen etwas, fiel dann zur Norm u. sank in der 3. Woche etwas darunter, so daß nach 8 Wochen die Neutrophilen nur noch um $^1/_4$—$^1/_5$ des Anfangswertes vermindert waren. Ähnlich verhielten sich die Eosinophilen u. Monocyten. Die Basophilen waren wegen der kleinen absol. Werte schwer zu beurteilen. Die Thrombocyten veränderten sich nicht. Mitunter scheint eine erhöhte individuelle Empfindlichkeit der Granulocytopoiese gegen I zu bestehen. Bei den Erythro- u. Reticulocyten trat erst in der 6.—7. Woche eine leichte unspezif. Verminderung auf. Man kann also annehmen, daß I in elektiver Hemmung in erster Linie gegen neoplast. entartete Zellen der chron. Leukosen, dann erst gegen die n. Lymphocyten u. geringfügig auf die n. Granulocyten durch Hemmung der Mitosen in allen Stadien wirkt. (Schweiz. med. Wschr. **77**, 1351 bis 54. 27/12. 1947. Zürich, Univ., Med. Klinik.) Schulenberg. 4608

Karl Bucher, *Analyse der Atmungswirkung des Diäthylaminoäthylletrahydrofluoranthrens. Diäthylaminoäthylletrahydrofluoranthren, D.T.F.* (I), schwächt die im exspirator. Sinne wirkenden Vagusreflexe stark ab u. verstärkt die im inspirator. Sinne wirkenden beträchtlich. Dadurch wird auch die Normalatmung geändert insofern, als

die Exspirationen kürzer, die Inspirationen länger werden. An Kaninchen wurde der Mechanismus der Atmungswrkg. geklärt: Nach Vagotomie wird die Exspiration durch I nicht mehr geändert; auch die Änderung der Inspiration ist im Vgl. zum Normaltier nur noch gering, woraus geschlossen wird, daß der Angriffspunkt für die inspirator. Wrkg. des I zum Teil u. der für die exspirator. ausschließlich am vagalen Syst. selbst gelegen sein muß. Anästhetica wie *Novocain* oder *Percain* rufen eine qualitativ gleiche, aber schwächere Atmungswrkg. hervor; bes. die inspirator. Wrkgg. sind schwächer. An der elektr. Aktivität von isolierten einzelnen Vagusfasern wurde gezeigt, daß I die Erregbarkeit der Dehnungsreceptoren herabsetzt (Dehnungsreceptorenanästhesie, die auch mit *Novocain* erhalten wird). Zwischen Dauer der Dehnungsreceptorenanästhesie u. der Dauer der in Frage stehenden Atmungswrkg. besteht sowohl bei I als auch bei *Novocain* auffallende Parallelität. Die exspirator. Wrkg. allein könnte mit der Dehnungsreceptorenanästhesie erklärt werden, an der inspirator. Wrkg. muß außerdem mindestens noch ein weiterer Wirkungsmechanismus des I beteiligt sein. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 5. 348—60. Dez. 1947. Basel, Ciba A. G.) Hellmann. 4608

Je. A. Kirillow, *Histopathologie der Nasenschleimhaut nach ihrer Bejeuchtung mit Cocainlösungen.* Jungen Hunden wurde täglich für 10 Min. ein Wattetampon mit 10%ig. *Cocain*lsg. in die linke Nasenhöhle eingeführt. 3, 6, 10, 15, 20 u. 30 Tage nach Beginn der Verss. tötete man die Hunde, fixierte die abgelösten Schleimhäute in 10%ig. neutralem Formalin u. färbte sie. Bereits nach dreimaliger Behandlung sind im Flimmerepithel Höhlen zu sehen, in denen viele neutrophile Leukocyten enthalten sind. Im Protoplasma einiger Flimmerzellen finden sich intensiv gefärbte feine Schleimtröpfchen. Einige Dermabezirke sind stark mit Lymphocyten infiltriert. Ferner findet man Quellung u. Vakuolisation der im Bindegewebe verlaufenden markhaltigen Nervenfasern. Nach sechsmaliger Behandlung sind Atrophie, Degeneration u. Bindegewebsinfiltration festzustellen u. an den Nerven Zerfall der Achsenzylinder u. Ansammlung argentophiler Substanz, während die markfreien Nerven keine Schädigung erkennen lassen. Nach 10tägiger Behandlung finden sich ferner Pyknose, Karyorhexis u. Vakuolisation der oberen oxyphilen Schleimhautschichten, während die tieferen basophilen unverändert bleiben. Die Gefäße sind stark erweitert. Nach 20- u. noch mehr nach 30maliger Behandlung gehen die genannten Erscheinungen, auch an den Nerven, als Folge einer gewissen „Gewöhnung" immer mehr zurück. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] 23. 288—91. 1947. Iwanowo, Med. Inst., Lehrstuhl für Histologie u. Embryologie.) Rentz. 4608

E. Rothlin, *Über das Schicksal der natürlichen und dihydrierten Mutterkornalkaloide im Organismus.* Mit Hilfe der biol. Nachw.-Meth., Grenze ca. 0,002 γ/cm³, an der isolierten Samenblase des Meerschweinchens wird der Verbleib von *Ergotamin*, *Ergocristin*, *Ergocornin*, *Ergokryptin*, *D. H.-Ergotamin*, *D. H.-Ergocristin*, *D. H.-Ergocornin* u. *D. H.-Ergokryptin* verfolgt. Eine Ausscheidung der Alkaloide in biol.-akt. Form durch die Nieren erfolgt nicht, auch Abbauprodd. konnten nicht ermittelt werden. Intravenös verabreichte Dosen werden in 10—20 Min. in den Organen in maximaler Konz. angetroffen, während das Blut die Alkaloide sehr schnell abgibt. Nach ca. 16 Stdn. wird in den Organen kein Alkaloid mehr angetroffen; es ist wahrscheinlich über Galle u. Darm ausgeschieden worden. Im Gehirn kann zu keinem Zeitpunkt injiziertes Alkaloid ermittelt werden, wenngleich gewisse zentralnervöse Störungen beobachtet werden. Die Alkaloide werden demnach schnell vom Blut an die Organe abgegeben u. von diesen relativ stark gebunden, womit auch die lange Wirkungsdauer der genannten Alkaloide erklärt ist. (Schweiz. med. Wschr. 77. 1161—63. 1/11. 1947. Basel, Sandoz- A. G.) Fiedler. 4608

F. M. Lissitza, Ss. A. Ssarkissow und **M. Ja. Ssereisski,** *Der Einfluß von Cardiazol, Campher und Insulin auf die bioelektrische Tätigkeit der Rinde und der subcortikalen Gebilde des Großhirns.* Durch Registrierung der bioelektr. Ströme konnte der Einfl. der Krampfstoffe u. des *Insulins* auf das Zentralnervensyst. u. die Entw. der biol. Veränderungen in den verschied. Strukturen des Gehirns verfolgt werden. Die genannten Stoffe rufen nach einer rasch vorübergehenden 1. Phase einer gewissen Hemmung der Bioströme der Großhirnrinde (Latenzperiode vor dem Krampfanfall) bioelektr. Entladungen von Wellen mit hoher Amplitude hervor, die für den Anfall selbst (2. Phase) charakterist. u. vor allem in der Großhirnrinde ausgeprägt sind. Eine solche erhöhte Empfindlichkeit der Rinde im Vgl. zu den subcorticalen Formationen ist auch bei Anoxie beschrieben worden. In einer 3. Phase im Anschluß an den Anfall registriert man langsame Wellen mit Einzelentladungen. Nach Beendigung der sich gruppierenden bioelektr. Entladungen erschöpfen sich die Bioströme (4. Phase). Besondere Beachtung verdient die Möglichkeit der Provokation eines epilept. Anfalls in den subcorti-

calen Gebilden durch verschied. sensor. Einww. bei Hypoglykämie. Bei gleichzeitiger Hemmung der Rinde ist die subcorticale Empfindlichkeit erhöht, ähnlich wie in der Klinik bei komatösen Zuständen anderen Ursprungs (z. B. Malaria usw.). (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] **23.** 262 bis 67. 1947. Moskau, Gehirninst. des Ministeriums für Gesundheitswesen der UdSSR.) Rentz. 4608

Je. F. Leonowa, *Von der bathmotropen Wirkung des Acetylcholins auf das Herz.* Verss. am isolierten Froschherzen (Rana ridibunda) nach Straub. Reizung mit Schlitteninduktorium. *Acetylcholin* (I) in Konzz. von 10^{-7} bis $5 \cdot 10^{-4}$ wirkt positiv bathmotrop auf den Herzmuskel. Nach Abtrennung des Sinusknotens durch die erste Stanninus-Ligatur sind unter I die Kontraktionen auf elektr. Reizung geringer als vorher. Die Erregbarkeit des Sinusknotens ist unter I herabgesetzt u. zwar um so mehr, je deutlicher die negativ chronotrope Wrkg. des I wird. Nach Atropinisierung ist das nicht der Fall, während die Steigerung der Erregbarkeit des Herzmuskels durch I auch unter Atropin zustande kommt. I hat demnach eine muscarinartige Wirkung. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Medizin] **23.** 278—81. 1947. Winniza, Med. Inst., Physiol. Labor.) Rentz. 4608

G. B. West, *Quantitative Untersuchungen über die Wirksamkeit von Adrenalin und Noradrenalin.* Es wird die Wirksamkeit von *dl* Noradrenalin (I) u. *l*-Adrenalin (II) an den verschied. pharmakol. Testobjekten untersucht, um Methoden zu finden, die eine Differenzierung zwischen I u. II in Organ- u. Gewebsextrakten ermöglichen. Außerdem werden die beiden Amine nach der von Shaw (C. **1938.** I. 2743) angegebenen colorimetr. Meth. miteinander verglichen. Die Unterss. wurden u. a. ausgeführt: am Blutdruck u. an der Nickhaut der narkotisierten Katze, am isolierten nichtschwangeren Uterus, an Ileum u. Duodenum der Katze, des Kaninchens u. der Ratte sowie am schwangeren Uterus von Katze u. Kaninchen u. außerdem am Straubschen u. am nach West (C. **1945.** I. 801) präparierten Froschherz. — I erwies sich am Blutdruck u. am schwangeren Uterus der Katze wirksamer als II, während es in allen anderen Testverss. weniger wirksam war als II. Mehrere Tage bei 4° C aufbewahrtes Gewebe (Kaninchendünndarm) verliert an Reaktionsfähigkeit gegenüber II, aber nicht gegenüber I. I ist auch bei Anwendung colorimetr. Meth. (Shaw) deutlich weniger farbgebend als II. (J. Physiology **106.** 418—25. 15/10. 1947. Edinburgh, Univ., Pharmacolog. Labor.) Schümann. 4608

Iván Th. Beck und **Edouard Frommel,** *Vergleich der Wirkung von Chinin, Atebrin und Plasmochin auf das Überleben der Spermatozoen des Meerschweinchens.* Vff. untersuchten mit der gleichen Technik wie in der vorst. Mitt. die keimschädigende Wrkg. von *Atebrin* (I) u. *Plasmochin* (II) auf Meerschweinchenspermatozoen im Vgl. zu der des *Chinins* (III). Sperma in Tyrode-Lsg. (p_H 6,7) wurde mit den jeweiligen Verdünnungen von I, II u. III vermischt u. die Proben nach 3, 15, 30, 45 u. 60 Min. mit den Kontrollen verglichen. Nach 3 Min. riefen 100 (γ/cm³) III, 300 I u. II Unbeweglichkeit des gesamten Spermas hervor. Nach **30** Min. waren bei 100 (γ/cm³) III, 30 I u. II die Bewegungen zu 90—100% vermindert u. nach 45 Min. vollständig eingestellt. 10 (γ/cm³) III zeigten nach 60 Min. keine Beeinflussung, 3 I u. II eine Abnahme um ca. 40%. Eine 50%ig. Verminderung der Bewegungsintensität wurde von 100 (γ/cm³) III nach 15 Min., von 30 I u. II nach 5 Min. bewirkt. III ist demnach nach Intensität u. Schnelligkeit der schädigenden Wrkg. auf das Sperma dreimal weniger akt. als I u. II. (Arch. Sci. physiques natur. [5] **29.** (**152.**) 100—02. Sept./Dez. 1947.) K. Maier. 4608

Iván Th. Beck und **Edouard Frommel,** *Über die Wirkung des Penicillins und der Sulfonamide auf das Überleben der Spermatozoen des Meerschweinchens.* Durch elektr. Reizung (50 V, 25 Perioden, Elektroden an der Wirbelsäule) nach *Coramin*-Injektion (0,2 g/kg) gewonnenes Sperma vom Meerschweinchen wurde mit 10 cm³ Tyrode-Lsg. (I) verd. u. 1 cm³ mit 1 cm³ *Penicillin* (II)-Lsgg. mit 20 000, 2000, 200 u. 20 Einh./cm³ vermischt, bei 36° gehalten u. nach 3, 15, 45 u. 60 Min. die Beweglichkeit der Spermatozoen im Vgl. zu Sperma, das nur mit I verd. war, beobachtet. Entsprechend werden Mischungen von Tyrode-Sperma mit *Cibazol* (III)-Verdünnungen von 10 mg, 1 mg, 100 γ u. 10 γ/cm³ untersucht. II beeinflußte die Beweglichkeit in keiner Weise. III bewirkte Unbeweglichkeit bei 10 mg/cm³ von der 3. Min. an, während bei 100 γ eine Verminderung der Bewegungen einsetzt, die mit der Zeit zunimmt. Dagegen waren die beiden schwächsten Lsgg. ohne Einfluß. (Arch. Sci. physiques natur. [5] **29.** (**152.**) 98—100. Sept./Dez. 1947. Genf, Univ., Inst. de Thérapeutique.) K. Maier. 4608

E. Carlinfanti und **F. Morra,** *Eine einfache Methode zur Verlängerung der Penicillinwirkung.* Es wird eine einfache Meth. zur Aufrechterhaltung eines bestimmten *Penicillin* (I)-Spiegels im Blut unter Herabsetzung der Zahl der Injektionen u. der I-Menge

angegeben. Sie besteht in einer Stauung der venösen u. lymphat. Zirkulation an der Einstichstelle (Schenkel, Arm) durch Anlegen eines Gummiknebels, der einen leichten, unter dem arteriellen Minimaldruck liegenden Druck hervorruft. Dieser Druck muß so geregelt werden, daß in dem abgeschnürten Glied keine unangenehmen Sensationen auftreten. Die Dauer dieser Maßnahme muß der injizierten I-Menge angepaßt sein (1—5 Stdn. bei 10^4—10^6 Einheiten). (Schweiz. med. Wschr. **77**. 1235—36. 22/11. 1947. Napoli, Centre italien d'études sur les antibiotiques.) Schulenburg. 4619

A. G. Tetelbaum und **Ss. W. Ratner**, *Erfahrung mit der Penicillinbehandlung der Aktinomykose.* 2 Fälle von Aktinomykose wurden mit 7 bzw. 8 Mill. Einh. *Penicillin* (3 stdl. 25—50 000, intramuskulär) behandelt, worauf die Erreger verschwanden. 1 Patient gesundete, der andere starb an Pneumonie u. Arteriosklerose. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] **25**. Nr. 12. 62—64. Dez. 1947. Moskau, Medsantrud-Krankenhaus, Therapeut. Abtlg.) K. Maier. 4619

Je. W. Wolfsson, *Behandlung eitriger Wunden mit Nativpenicillin.* Ein aus einem örtlichen Stamm von *Penicillium glaucum* hergestelltes Naturpräp. wurde in 109 Fällen neben der üblichen chirurg. Behandlung angewandt. Die alle 4—6 Stdn. mit der Penicillinlsg. getränkten Verbände wurden dreimal wöchentlich gewechselt. Penicillin kann den chirurg. Eingriff nicht ersetzen, doch wird die Heilung frischer Wunden beschleunigt. Das Stadium der Hydratation geht rascher in das der Dehydratation über. Nekrot. Bezirke verschwinden rascher. Auf schlecht granulierende Wunden ist der Einfl. geringer. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] **11**. Nr. 3. 12—13. 1947. Omsk, Med. Inst., Lehrstuhl für hospitale Chirurgie.) Rentz. 4619

Philippe Gold und **Edouard Frommel**, *Die Wirkung des Phenylquecksilberpenicillins auf mit Staphylococcus aureus infizierte Wunden beim Meerschweinchen.* Die *Penicillinsäure* (I) bildet mit *Hg* ein unlösl. Salz, welches die gleiche keimtötende Wrkg. wie Sublimat besitzt. Interessanter sind die Salze des *Phenylquecksilber* (II)-*hydroxyds*, da sie schwach lösl. sind u. eine baktericide Wrkg. ohne die Toxizität des *Hg*-Ions aufweisen. II-*Penicillin* wird hergestellt durch Mischen der berechneten Menge von wss. II-Hydroxydlsg. mit einer äther. Lsg. von I, erhalten aus kryst. *Penicillin* (III)-*Na* mittels n/10 HCl unter Eiskühlung u. Extraktion mit Äther. Letzterer wird im Vakuum entfernt u. der unlösl. II—III-Nd. abzentrifugiert u. getrocknet. Chirurg. Wunden, die gleichmäßig an Meerschweinchen angelegt u. mit *Staphylococcus aureus* infiziert wurden, wurden mit 0,10 g Boraxpuder der je g a) 25 000 Einh. III u. 13 mg II-*Hydroxyd*, b) 25 000 Einh. III als *Na-Salz* oder c) 13 mg II-*Hydroxyd* (*Merfen*) enthielt, bestreut u. die Wrkg. nach 24 u. 48 Stdn., 3 u. 8 Tagen im Vgl. zu den unbehandelten beobachtet. Die mit a) u. c) versorgten Wunden waren nach 48 Stdn. frei von Erregern u. zeigten Narbenbldg., so daß die bakteriostat. Wrkg. von Hg stärker erscheint als jene von III. Vielleicht hat III seine Aktivität verloren. (Arch. Sci. physiques natur. [5] **29**. (**152**.) 111—13. Sept./Dez. 1947. Genf, Univ., Inst. de Thérapeutique.) K. Maier. 4619

I. M. Wiljanski, *Zur Frage der Behandlung der Angina Plaut-Vincenti mit intramuskulären Penicillininjektionen.* 2 Patienten mit Angina Plaut-Vincenti wurden mit ca. 500 000 Einh. *Penicillin* (2 stdl. 20 000, intramuskulär) behandelt, worauf rasche Besserung unter Normalisierung des Blutbildes u. Verschwinden der Erreger eintrat. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] **25**. Nr. 12. 99—100. Dez. 1947.) K. Maier. 4619

I. F. Filatow, *Erfahrung mit der Penicillintherapie bei Eingeweideleishmaniose.* Es wird von einem äußerst schweren Fall von *Leishmaniose* (Kala-Azar) berichtet, in dessen Verlauf im Hinblick auf eine drohende Agranulocytose u. akute nekrot. Stomatitis 10 Tage 3 020 000 Einh. *Penicillin*, unter Absetzung von *Stibosan*, gegeben wurden. Es erfolgte Besserung u. Heilung. Nach 7 Monaten kein Recidiv. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] **25**. Nr. 5. 67—73. 1947. Med. Kirow-Kriegsakad., Lehrstuhl für Infektionskrankheiten.) K. Maier. 4619

B. A. Teocharow und **G. I. Buschujewa**, *Ein Fall einer durch ein Durantpräparat des Penicillins geheilten gonorrhoischen Polyarthritis.* Ein Patient mit schwerer tox. recidivierender gonorrhoischer Polyarthritis (bei gleichzeitiger Urethritis, Prostatitis u. Vesiculitis gon.) erhielt zweimal mit einem Intervall von 8 Stdn. je 100 000 OE. eines Durant-Penicillins. Der Effekt war rasch u. gut, doch mußte zusätzlich zwecks Beschleunigung der Resorption des entzündlichen Infiltrates eine Physio- u. Proteinotherapie durchgeführt werden. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] **1947**. Nr. 3. 43—44. Mai/Juni. Stalinabad, Med. Inst., Klinik für Haut- u. Geschlechtskrankheiten.) Rentz. 4619

Ja. I. Lipkin, *Behandlung septischer Scharlachformen mit Penicillin.* 20 scharlachkranke Kinder im Alter von 1—12 Jahren erhielten 2 Tage lang alle 4 Stdn. u. an den

nach folgenden 2 Tagen alle 6 Stdn. je 10 000 bzw. 20 000 OE. eines kanad. *Penicillins* (I), insgesamt 200 000—300 000 OE. I erwies sich als stark wirksam auf die sept. Erscheinungen der Erkrankung (Nekrosen, Beläge usw.), ohne aber einen deutlichen Einfl. auf die Grundkrankheit auszuüben, insofern als die nachfolgenden Komplikationen der zweiten Scharlachperiode nicht verhindert wurden. Durch Kombination mit Scharlach-Antiserum kann der Erfolg verbessert werden. Die I-Kur kann durch 2—3 Wochen wiederholt werden, ohne daß anaphylakt. Erscheinungen auftreten. Es starb keines der behandelten Kinder. (Педиатрия [Pädiatrie] 1947. Nr. 3. 28—31. Moskau, Städt. Krankenhaus u. Stomatol. Inst.) Rentz. 4619

M. F. Maretzkaja und **O. A. Tschumajewskaja**, *Versuch einer Scharlachbehandlung mit Penicillin.* 31 Kinder verschied. Alters, von denen 15 an einer sept. bzw. sept.-tox. Scharlachform erkrankt waren, erhielten viermal täglich 6—20 Tage lang ein sowjet. *Penicillin* (I). 11 Kinder erhielten nur I, die übrigen I in Kombination mit *Albucid* oder anderen Sulfonamiden. Von 11 Kindern, die in der akuten Periode behandelt wurden, starb eins (ohne I starben 18—24%). Bei 20 Kindern, die man im 2. Stadium der Erkrankung behandelte, war die Wrkg. nicht einheitlich. Die Dosierung schwankte im 1. Stadium zwischen 220 000 u. 960 000 OE., im 2. Stadium zwischen 82 000 u. 1 100 000 OE. Man hat den Eindruck, als ob das im Anfangsstadium verabreichte I die Komplikationen der 2. Welle verhindert. Nephritiden sind keine Kontraindikationen für I; im Gegenteil scheint I einen günstigen Einfl. auf die Nieren auszuüben. (Педиатрия [Pädiatrie] 1947. Nr. 3. 31—32. Moskau, I. Med. Inst., Kinderklinik u. Russakow-Krankenhaus.) Rentz. 4619

Je. N. Katznelsson, *Zur Kenntnis der Penicillinanwendung in der Therapie von Hals-, Ohren-, Nasenkomplikationen bei Scharlach.* Vf. berichtet über *Penicillin*-(I-) Therapie von Hals-, Nasen- u. Ohrenerkrankungen bei 38 scharlachkranken Kindern im Alter von $1^1/_2$ bis 14 Jahren. 8 Kinder mit nekrot. Otitis erhielten intramuskulär 15000—30000 Einheiten 4—6 mal täglich 4—10 Tage je nach Alter, Schwere der Erkrankung u. Fortgang der Heilung. In einigen Fällen wurde gleichzeitig eine Lsg. von 2000 Einh./cm^3 physiol. Lsg. in die Nase eingeführt. Weiter wurden behandelt: 12 Fälle von eitriger Otitis in Verb. mit Mastoiditis u. Periostitis mit insgesamt 4—500000 Einheiten, 10 mit Otitis, Sinuitis, eitriger Rhinitis mit 3—500000 Einheiten, 6 mit eitriger Sinuitis u. Periostitis mit 1—1200000 Einheiten, 2 postoperativ. In allen Fällen trat, nachdem die übliche Behandlung u. Sulfonamidtherapie versagt hatten, bei I-Anwendung rasch Besserung u. Heilung ein. (Вестник Ото-Рино-Ларингологии [Nachr. Oto-Rhino-Laryngologie] 9. Nr. 3. 54—57. Mai/Juni 1947. Leningrad, Staatl. Kirow-Inst. für Ärztefortbldg., Hals-, Nasen-, Ohrenklinik, u. Slutzkaja-Krankenhaus.) K. Maier. 4619

L. A. Jerofejew, *Scharlachbehandlung mit Albucid.* Von den 70 behandelten Kindern waren 37 in schwerer Form erkrankt u. 15 davon litten gleichzeitig an Masern, Ruhr, Keuchhusten oder einer anderen Infektionskrankheit. Während der ersten Tage erhielten die Patienten alle 4 Stdn. 0,2 g *Albucid* (I)/kg Körpergewicht, später alle 5 bis 6 Stdn. je 0,15—0,1 g/kg per os. Die Behandlung dauerte 5—6, gelegentlich auch 8—10 Tage u. länger. Insgesamt erhielt jeder Patient 6—10 g, die schweren Fälle bis zu 20—30 g I. Neben I wurden ferner angewandt: Serum, Herzmittel, Glucose, Vitamine u. physiotherapeut. Behandlungen. Die Letalität betrug 5,4%, während die mit Streptocid behandelte Kontrollgruppe eine Letalität von 12,5% aufwies. I wird deshalb als das effektivste Sulfonamidpräp. angesehen. Es hat keine Kontraindikationen und wirkt am günstigsten, bevor sich noch eitrig-nekrot. Prozesse eingestellt haben. (Педиатрия [Pädiatrie] 1947. Nr. 3. 33—34. Moskau, I. Med. Inst., Kinderklinik.) Rentz. 4619

E. Rothlin, *Experimenteller Beitrag zur Wirkung herzwirksamer Glykoside auf die Herzkranzgefäße.* Am isolierten, künstlich durchströmten Katzenherzen wurden Veränderung des Durchflußvol. unter dem Einfl. von *Digilanid A* (I), *Digitoxin* Sandoz (II), *Digilanid C* (III) u. *Strophosid* (IV) bestimmt. Die Verss. wurden mit verschied. Konzz. durchgeführt. Die vorläufigen Ergebnisse ergaben für IV u. III nur Förderung, für I u. II öfters Förderung u. ausnahmsweise Hemmung des Durchflusses. Therapeut. Dosen herzwirksamer Glykoside bringen wahrscheinlich keine Gefäßverengerung. Änderungen erfolgen indirekt durch die Glykosidwrkg. auf die Herztätigkeit. (Schweiz. med. Wschr. 77. 660—64. 28/6. 1947. Basel, Sandoz A.G.) Kunzmann. 4623

Franz Švec, *Über die additive Wirkung von Digitalisglykosiden mit ihren Geninen.* Die gleichzeitige u. aufeinanderfolgende Wrkg. von *Digitoxin-Digitoxigenin* u. *Strophanthosid-Strophanthidin* wurde am isolierten Froschherzen geprüft. Gleichzeitige

Gaben von Glykosid u. Genin wirken additiv. Folgt nach 10 Min. das Glykosid dem Genin, so erfolgt bei wirksamen Geninkonz. auch Addition. Eine Abschwächung der Glykosidwrkg. bei gleichzeitiger oder vorangehender Verabreichung von Geninen, wie sie bei Infusionsverss. an Katzen beobachtet wurde, wird nicht bestätigt. (Schweiz. med. Wschr. **77**, 32—34. 11/1. 1947. Bratislava, CSR, Slovak. Univ., Inst. f. Pharmakol.) Kunzmann. 4623

H. Steinlin, *Die Herzschädigung bei Lungentuberkulose und ihre Behandlung mit Digitalisderivaten.* Bei Tbc wird in hohem Prozentsatz am Ekg Herzschädigung festgestellt. Je nach der Art der Schädigung erwiesen sich *Cedilanid* oder *Strophosid* erfolgreich. Einzelheiten vgl. Original. (Schweiz. med. Wschr. **77**, 72—75. 11/1. 1947. Davos-Platz, Sanatorium National.) Kunzmann. 4623

M. Roch und **B. Roch-Besser**, *Über den Nutzen des Benzylimidazolchlorhydrats (Priscol) bei Gehirnaffektionen im Gefolge von Zirkulationsstörungen. Priscol* (I) übt seine vasodilator. Wrkg. hauptsächlich auf die Arterien aus. In 40 von 70 Fällen von Zirkulationsinsuffizienz im Gehirn wurden günstige Ergebnisse erzielt. In zwei Fällen, bei denen die Symptome von einem Gehirntumor herrührten, brachte I eine Verschlechterung. (Schweiz. med. Wschr. **77**, 679—80. 28/6. 1947. Genf, Clinique méd.) Kunzmann. 4623

W. L. Jelin, *Über die Anwendung einiger Anilinfarbstoffe zur Behandlung tuberkulöser Hautaffektionen. Safranin* (I) u. *Krystallviolett* wirken auf den Tbc-Bacillus bereits bei 1:70000, *Toluidinblau* bei 1:10000 bakteriostatisch. Man behandelte Meerschweinchen, an denen man durch cutane Infektion mit Tbc-Bazillen Ulcera erzeugt hatte, 4—5 Wochen nach der Infektion mit 0,5- u. 1%ig Lsgg. der Farbstoffe, wobei es gelang, die Tiere in 4—5 Wochen zu heilen. Von 3 an Knochentuberkulose leidenden Kindern mit Hautulcera konnten diese bei zweien in 2—3 Monaten durch eine 0,5%ig. I-Lsg. geheilt werden, allerdings unter zusätzlicher Anwendung heliotherapeut. Maßnahmen. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] **1947**. Nr. 4. 44—45. Juli/Aug. Irkutsk, Med. Inst., Lehrstuhl für Mikrobiol.) Rentz. 4626

R. Feissly, *Verwendung von Trockenplasma bei der Behandlung von Hämophilen.* Verss. an Hämophilen mit einem *Trockenplasma* aus Beständen der amerikan. Armee zeigten, daß es, obwohl ohne bes. Vorsichtsmaßregeln konserviert, alle erforderlichen Eigg. besitzt, um, in vivo injiziert, die anomale Blutkoagulation zu korrigieren. In gelöster Form koaguliert es schneller als n. frisch bereitetes Citratplasma. Es kann also für die Behandlung von Hämophilen empfohlen werden, sei es zur Blutstillung bei schweren Hämorrhagien (in Verb. mit Gesamtblut), oder zur Vorbeugung von Gelenk- u. anderen, die Beweglichkeit u. Arbeitsfähigkeit hemmenden Leiden. In diesen Fällen bewährt sich eine Kur von 2—3 Monaten mit intravenösen Injektionen in regelmäßigen Abständen von ca. 10 Tagen. (Schweiz. med. Wschr. **77**, 1354—56. 27/12. 1947. Lausanne.) Schulenburg. 4628

A. B. Sselisski, B. M. Lebedew und **L. A. Lwow**, *Die beim Cracken des Rohpetroleums anfallende Anthracenfraktion als wirksames Medikament in der Dermatologie.* Das bisher medizin. nicht angewandte *Anthracenöl* enthält 70% aromat. KW-stoffe. Es wurde an 111 Kranken in Form 2—50%ig. Salbe angewandt, ist geeignet zur Behandlung akut gewordener chron. Ekzeme u. begrenzter Neurodermatitiden, wirkt antiphlogist., epithelisierend, juckreizstillend u. wird gut vertragen. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] **1947**. Nr. 3. 33—34. Mai/Juni.) Rentz. 4628

Ch. S. Chalilow, *Der therapeutische Wert des Isfara-petroleums für die Behandlung von Hautkrankheiten.* Das Erdöl (D. = 0,846—0,862; Viscosität = 3,20—3,23; S-Geh. 0,3%; Paraffingeh. 6—10%) verursacht keine Hautreizung u. hat keine allg. Wrkgg. (Blut, Urin). Es wurde für 5—25 Tage in Form 30%ig. Petroleum-Vaseline-Salbe, auch rein, angewandt u. erwies sich als deutlich antiphlogist., juckreizlindernd u. die Infiltrationen aufsaugend. Die besten Erfolge hatte man bei trockenen subakuten u. chron. Ekzemen, weniger gute bei Pyodermien u. Psoriasis, keine Erfolge bei Krätze. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] **1947**. Nr. 3. 35—36. Mai/Juni. Stalinabad, Med. Inst., Klinik für Hautkrankheiten.) Rentz. 4628

Je. K. Litwinowa und **W. M. Fedotow**, *Ein Fall von erfolgreicher Heilung einer Sklerodermie durch Schwefelwasserstoffbäder und Schlamm.* Ein Fall von universeller Sklerodermie mit Sklerodaktylie wurde mit Massage, H_2S-Bädern, Moorhandschuhen usw. behandelt. Bereits nach einer Woche Besserung des Hautzustandes, die in den nächsten 3 Wochen zunimmt. Die wegen einer interkurrenten Grippeinfektion angewandten

Mittel Sulfazol u. Streptocid verschlechterten den Zustand des Patienten, es traten Roseolen usw. auf. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] **1947.** Nr. 3. 36. Mai/Juni. Moskau, Staatl. Zentralinst. für Kurortkunde.) Rentz. 4628

M. Je. Katzen und **W. M. Fedotow,** *Vergleichende Bewertung der Ekzem- und Psoriasistherapie mit künstlichen Schwefelwasserstoff- und Kohlensäure-Schwefelwasserstoffbädern.* **A**: 100 Liter heißes W., darin 1800 g NaCl lösen, dazu 100 Liter CO_2-Saturat (kaltes W. mit CO_2) unter 1,5—2 at Druck + 55 g Na_2S in Form einer 10% wss. Lösung. **B**: 200 Liter W., 1800 g NaCl, 35 g Natriumbicarbonat, 220 cm³ techn. (27,5%ig) HCl u. 82,5 g chem. reines Na_2S. **A** unterscheidet sich von **B** nur durch die Konz. an CO_2 (10:1). Freier H_2S bei beiden gleich. Durch **A** wird die gesunde Haut stärker u. anhaltender gerötet. Bei einmaliger Anwendung von **A** keine Hautreizung bei chron. Ekzem u. Psoriasis, während **B** eine solche hin u. wieder bewirkt. **A** ist bei Ekzem u. Prosiasis therapeut. wirkungsvoller als **B**. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] **1947.** Nr. 4. 45—47. Juli/Aug.) Rentz. 4628

A. Häfner und **O. Kym,** *Zur Theorie der Fußmykosen: Sterosanpaste.* Jahrelang bestehende *Schwimmbad-Fußmykosen* wurden durch einfache abendliche Behandlung mit *Sterosanpaste* im Anschluß an ein Fußbad nach 2—3 Tagen beschwerdefrei u. nach 14 Tagen größtenteils (auch mkr.) geheilt. (Schweiz. med. Wschr. **77.** 1369. 27/12. 1947. Basel, I. R. Geigy, A.G.) Schulenburg. 4628

Wilfried Schmerold, *DDT (Dichlor-Diphenyl-Trichloräthan) als Antiscabiosum.* Vf. berichtet über sehr günstige (97,4%) Heilerfolge mit einer aus 7,5 Teilen DLT, 67,5 Teilen Pyrophyllite, 25,5 Teilen Sagrotan (oder 17,5 Teilen Kresolseifenlsg.), 100,0 Teilen Traganthlsg. u. 500,0 Teilen dest. W. zusammengesetzten „DLT-Schminke". (Dermatol. Wschr. **119.** 524—26. 1947. München-Schwabing-Altersheim, Krankenhaus, Dermatol. Abtlg.) Marsson. 4628

E. Lejeune, *Ist Bleibenzin wirklich harmlos?* Auch wenn Vergiftungserscheinungen bisher nicht aufgetreten sind, ist die Verwendung von gebleitem Bzn. (Äthylbzn.) als möglicherweise schädigend zu betrachten. (Schweiz. med. Wschr. **77.** 1314—15. 13/12. 1947. Köllikon.) Kunzmann. 4650

Karl M. Walthard, *Über die pathogenetische Bedeutung der Muskeldegeneration als Spätfolge der Triorthokresylphosphatvergiftung.* Elektrodiagnost., myokinesograph. u. histol. Unterss. haben gezeigt, daß das *Triorthokresylphosphat* nicht allein das periphere Nervensyst. im Sinne einer Polyneuritis, sondern vor allem auch die Muskeln selbst im Sinne einer ausgesprochenen Degeneration verändert. Letztere bestimmt das Krankheitsbild im Spätstadium u. ist die Ursache der dann auftretenden Paraplegie. (Schweiz. med. Wschr. **77.** 599—603. 31/5. 1947. Genève.) Laubschat. 4650

A. Policard und **A. Hanaut,** *Verhütung und Therapie der Silicose durch Aluminium und Tonerde.* Die Entstehung der Silicose soll dadurch zu verhindern sein, daß man, der quarzhaltigen Atemluft Al-Staub zusetzt. Dadurch, daß Al mit dem Quarz reagiert, bzw. ihn einhüllt, soll das SiO_2 seine Löslichkeit u. damit seine Gefährlichkeit gegenüber Geweben verlieren. Voraussetzung wäre, daß Al-Staub für sich keine Gewebeveränderungen ähnlich denen der Silicose erzeugt. Das für diese Verss. angewandte Al-Pulver hatte eine Körnchengröße von 2 μ u. darunter. Unter der Mitwirkg. von NaCl erfolgt Auflsg. in den Geweben u. leichte Ätzung u. Gelbung des Gewebes. Andererseits reagiert Al unter Mitwirkg. von H_2O mit dem Quarzstaub unter Bldg. von Al-Silicat, das nun seinerseits die Quarzteilchen einhüllt. Die Verss. führten jedoch zu widersprechenden Ergebnissen u. zu der Überzeugung, daß Al-Staub für die menschliche Lunge nicht harmlos ist. Desgleichen führten die Verss., die Silicose mit Hilfe von Al-Staub zu heilen, zu keinen eindeutigen Ergebnissen. Weiter wurde versucht, Tonerde an Stelle von Al-Staub einzusetzen. Auch diese Verss. führten zu keinen eindeutigen Ergebnissen. Schlußfolgerung: bei Anwendung der Tonerde-Therapie wie bei Al-Therapie ist Vorsicht geboten. (Bull. Acad. Méd. 131 [3] **111.** 73—76. 1947.) Braukmann. 4671

F. Pharmazie. Desinfektion.

G. G. Kaaber, *Calciumlävulinat.* Die in den angelsächs. Ländern erfolgte Einführung von *Calciumlävulinat* (I) in die Medizin wird als wesentlicher Fortschritt der Kalktherapie angesehen. Gegenüber dem bisher meist verwendeten *Calciumgluconat* (II) besitzt es folgende Vorteile: 1. es lassen sich 25%ig., unter Umständen sogar beständige 50%ig. Lsgg. davon herstellen, während von II nur 5—10%ig. Lsgg. (welch letztere schon übersätt. sind) hergestellt werden können; 2. der Ca-Geh. des reinen

Salzes (mit 2 H_2O Krystallw.) ist 13% gegenüber 9% bei II. — Dazu ist I leicht u. ohne Nebenwrkgg. intravenös injizierbar u. auch im Geschmack angenehm. (Arch. Pharmac. og Chem. 54. (104.) 25—27. 18/1. 1947.) FRANKE. 4806

H. Knöll, *Ein neuer Verschluß für Penicillinkulturgefäße.* Die Penicillinbldg. ist ein aerober Vorgang u. viele Schimmelpilzstämme erfordern daher ungehinderte Luftzufuhr u. die Möglichkeit des Entweichens der CO_2 aus den Kulturgefäßen. Der für die Jenaer Peni illinkolben zunächst übliche Glaskappenverschluß, der nur einen schlechten Gasaustausch gestattet, wird daher durch eine Glaskappe ersetzt, die eine Watte- oder Zellstofflage als Abschluß enthält. Kulturen in mit solchen Kappen ausgerüsteten Kolben bildeten rascher u. mehr Penicillin als solche in Kontrollkolben mit geschlossenen Glaskappen. Die Penicillinausbeute (bis zu 100 Einheiten je ccm) wurde durch Isolierung bestätigt. (Pharmazie 2. 264—65. Juni 1947. Jena, Schott-Zeiß, Inst. für Mikrobiol.) JUNKMANN. 4810

Karl Frz. Hoffmann, *Neue Präparate zur Spülung der Mund- und Rachenhöhle.* Übersicht über Zus., Wirkungsweise, Indication u. Dosierung folgender neuer Präpp.: *Perhydrat K, Perhydrat T, Perlmed, Peroxydin, Gernozon, Vitalan, Chlorosol, Calomenth, Oligodyn, Lactisol, Anginosan, Vitalon, Millefolan, Weonal, Sunolin, Salvothymol* Dr. HETTERICH, *Aglu-Dent, Dent o. M.* (Dtsch. zahnärztl. Z. 2. 450—53. 1/7. 1947. Türkenfeld, Oberbayern.) BARZ. 4822

Egon Düringer, *Kunstharz als Wurzelfüllmaterial.* In Ergänzung zu der Arbeit von WINKLMAIR (vgl. C. 1947. 1303) weist Vf. auf die „*Albrecht-Wurzelfüllung Alt*" u. „*Neu*" hin, die sich ihm sehr gut bewährt haben. Die Technik ihrer Anwendung u. ihr Anwendungsbereich werden eingehend geschildert. (Zahnärztl. Welt 2. 73—74. März 1947. Hagnau a. Bodensee.) JUNKMANN. 4822

A. N. Kurtewa und **A. K. Rushenzewa,** *Quantitative Bestimmung von Sulfanilamidverbindungen durch ihre Titration mit Lauge.* Die quantitative Best. von Sulfanilamidverbb. (I) erfolgte durch Titration mit 0,1n Lauge in wasserfreiem u. wasserhaltigem Aceton (bes. mit Thymolphthalein als Indicator). I mit einer Dissoziationskonstante (II) von 10^{-7}—10^{-8} wurden in wss. Aceton titriert, I mit II von 10^{-9} in wasserfreiem Aceton. I mit niedrigerer II konnten nicht mehr titriert werden. Die Titration mittels Indicatoren ist umfassender, als die potentiometr., die bei Verbb. mit einer geringeren II als 10^{-8} nicht mehr angewandt werden kann. Titriert wurde mit 0,3—0,35 g Substanz in 25 ml wasserfreiem Aceton, 50 ml wss. Aceton oder 25 ml A., wobei bei Verwendung von wss. Aceton die durch die verwandte Wassermenge verbrauchte Alkalimenge in Rechnung gestellt wurde. Die Genauigkeit der Titration betrug bei Verwendung von Thymolphthalein im Durchschnitt 0,2%. Phenolphthalein gibt bei Verbb. mit einer II von $5 \cdot 10^{-8}$ u. weniger ungenaue Ergebnisse. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 2. 285—93. Sept./Okt. 1947. Moskau, Allunions wissenschaftl. chem. pharmaz. Forschungsinst., Analyt. Labor.) FÖRSTER. 4880

Carl Stainier und **Ch. Lapière,** *Globucid (N. D.). Identifizierung und Bestimmungen.* Vff. beschreiben physikal. Eigg. u. Bestimmungsmethoden des Globucids (I), $C_{10}H_{12}O_2N_4S_2$, Mol.-Gew. 284,25, F. 184—185°, gegen 250° Zers., lösl. in W., A., Methanol, Aceton, Ae., Chlf., Bzl., verd. Mineralsäuren u. Alkalien. — Durch Farb- u. Niederschlagsrkk. werden die verschied. Funktionen als Arylamin, substituiertes Bzl., Sulfonamid u. Aminoäthylthiodiazol nachgewiesen. In salzsaurer Lsg. liefert I mit 10%ig. $KBrO_3$ einen schmutzigbraunen, später gelbbraun gefärbten Nd. (Empfindlichkeit 1: 2000). Eine 10%ig. Lsg. von I in H_2SO_4 liefert mit BOUCHARDAT-Reagens braunrote, tafelförmige Krystalle (Empfindlichkeit 1: 5000), mit DRAGENDORFF-Reagens Krystallrosetten (Empfindlichkeit 1: 1000) u. mit MAYER-Reagens hellgelbe Krystalle (Empfindlichkeit 1: 100). Eine 10%ig. Lsg. von I in HNO_3 gibt in der Wärme lösl. Ndd. mit Phosphormolybdat (Empfindlichkeit 1: 1000) u. mit Silicowolframat (Empfindlichkeit 1: 300). Mikrochem. Best. gelingt als *Bromaurat, Jodaurat, Jodplatinat* u. *Reineckat.* Weiter wird die Best. des Gesamt-N, des Thiodiazol-N u. des Amino-N, des Gesamt-S u. des Thiodiazol-S, sowie der Sulfonamidgruppe (acidimetr. u. argentometr.) beschrieben. Die bromometr. Best. von I liefert im Gegensatz zu WOJAHN gute Ergebnisse. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1. 178—89. Juni 1947. Liège, Univ.) SCHÖBERL. 4880

Charles Lapière, *Die photometrische Bestimmung des Procains in Tabletten und Salben.* Das *Procain* wird diazotiert u. mit β-Naphthol gekuppelt. Die photometr. Best. reiner Lsgg. liefert Resultate mit ±3% Fehlern. Tabletten werden mit Ae. in Ggw. von NH_3 extrahiert, u. in einem aliquoten Teil wird der Ae. verjagt. Man nimmt mit HCl auf u. führt die Rk. durch (Fehler 7%). Salben werden in PAe. gelöst u. mit HCl ausgeschüttelt. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1. 337—40. Nov. 1947. Lüttich, Univ., Labor. d'analyse des médicaments.) HOTZEL. 4880

Robert Fischer und **Elfriede Langer**, *Zur Frage einer Standardsubstanz bei der Wertbestimmung von Saponindrogen.* Zur quantitativen Erfassung des Wirkstoffgeh. von Saponindrogen wird die allg. übliche Meth. der Hämolyse untersucht. Hierbei stört die schwankende Empfindlichkeit des meist verwendeten Rinderblutes, welches daher zunächst geeicht werden muß. Da das handelsübliche *Saponinum album* für diesen Zweck wegen unglei hmäßiger Zus. nicht befriedigt, wurde eine Reihe anderer, in ihrer Wrkg. dem Saponin ähnlicher Substanzen auf ihre Brauchbarkeit als Standard für die Hämolyseprobe geprüft. Als Hauptkriterium diente dabei die Bindungsfähigkeit an Cholesterin. Das Prüfungsverf. wird genau beschrieben u. die Berechnungsart des hämolyt. Index aufgezeigt. Aus den zahlreichen Tabellen ergibt sich die besondere Brauchbarkeit des Myristinsäuremethyltaurids (I) sowie eines selbst hergestellten Natrium oleinicum (II), dessen einfache Herst. ebenfalls angegeben wird. Vff. schlagen abschließend als Standardwerte in der Praxis 30 000 für I u. 10 000 für II vor. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland. 86. 41—45. 65—73. 1947. Graz, Univ., Pharmakognost. Inst.)
Knoblauch. 4880

A. B. Tschernomordik, *Eine einfache Methode zur Bestimmung der Penicillinkonzentration.* In sterile Vidalröhrchen werden 0,4, 0,125, 0,3, 0,25 u. 0,25 cm³ einer 100—150fach verd. 24 Stdn.-Kultur (Bouillon) von *St. aureus* (oder 2—3 Stdn.-Kultur in Glucosebouillon) einpipettiert u. durch Zugabe geeigneter Mengen der zu untersuchenden Fl. (Serum, Liquor, Harn) Verdd. von 1:2, 1:3, 1:6, 1:7,5 usw. hergestellt. In einer gesonderten Reihe wird die Empfindlichkeit des Testorganismus gegen Lsgg. von definierten Penicillin (I)-Geh. festgestellt. Die Ablesung erfolgt nach 24stdg. Bebrütung bei 35—37°, wobei die Grenzverd. ermittelt wird, die eben kein Staphylococcenwachstum mehr zeigt. Aus der Minimaldosis A (Einh. I), die in 1 cm³ das Wachstum hemmt u. der Minimalmenge B der zu untersuchenden Fl., die in 1 cm³ hemmt, berechnet sich der I-Geh. der letzteren: x = A/B. (Клиническая Медицина [Klin. Med. 25. Nr. 12. 94—96. Dez. 1947. Minsk, Inst. für theoret. u. klin. Med. der Akad. der Wiss. der Weißruss. SSR, Labor. für Wachstumsphysiol. u. -pathologie.)
K. Maier. 4880

Lakeland Foundation, V. St. A., *Herstellung chlorophyllhaltiger Zubereitungen*, gek. durch einen Zusatz an Stoffen, die die Wrkg. von Chlorophyll (I) aktivieren, z. B. an Sulfonamiden, organ. S-Verbb., Oxy- u. Aminobenzoaten, Aldehyden, Aminosäuren; Penicillin, Vivicillin, Streptothricin, Streptomycin, Gramicidin, Tyrothricin u. ihren Salzen; Acriflavin, Acriviolett, Gentianaviolett, Rosanilin; Carotinoiden, Xanthophyllen, Phorbinen, Porphyrinen (Lipochromen, Lyochromen); Vitamin A, Vitamin B-Komplex, Vitamin C, Vitamin K; Hormonen; Epinephrin, Ephedrin u. anderen vasokonstriktor. Mitteln; Vasodilatoren; Enzymen, wie Chlorophyllase, Pepsin, Lysozym. Die Wrkg. kann durch Belichtung von I oder den I-haltigen Präparaten mit ultraviolettem oder aktin. Licht oder mit infraroten Strahlen noch verstärkt werden, bes. dann, wenn außer I auch *Carotin* (II) u. *Xanthophyll* (III) vorhanden sind. — Neben I eignen sich auch die in F. P. 920 324 aufgezählten Derivate. — Die Präpp. können salbenartige, fl., viscose, feste Konsistenz usw. haben; mitunter ist die Zugabe von Lösungs-, Emulgier-, Dispergiermitteln usw. zweckmäßig. — Z. B. löst man 5 g neutrales Seifenpulver u. ein Prod., das 2 g *Na–Mg-Chlorophyllin* enthält, in 1000 cm³ einer wss., sterilen, physiol. Salzlsg. u. dispergiert in der Lsg. 0,5 g II u. 0,5 g III. — 900 g Lanolin u. 225 g weißes Petrolatum U. S. P. werden zusammengeschmolzen, mit einer Paste aus 50 cm³ W. u. 40 g *Na–Mg-Chlorophyllin*, dann mit 50 g eines Gemisches aus gleichen Teilen Sulfanilamid u. Sulfathiazol, das mit 50 cm³ W. versetzt wurde, vermengt, die M. abgekühlt u. abgefüllt. — Weitere Beispiele. — Die Prodd. haben allg. mikrobicide u. das Zellenwachstum stimulierende Wirkung. (**F. P. 920 325** vom 18/1. 1946, ausg. 3/4. 1947.)
Donle. 4807

Unip S. A. bzw. **Neue Warenhaus A. G.**, Schweiz, *Gewinnung eines Blutkoagulierungsmittels aus Hirn, z. B. von Rindern.* Man führt das Hirn in einen wss. Brei über, unterwirft diesen einer Extraktion mit Ae., behandelt den Rückstand längere Zeit, z. B. 48 Stdn., mit W., wobei der Wirkstoff durch Fermentierung aus seinem Komplex mit Lipoiden freigesetzt wird, trennt die Albumine ab u. dampft die wss. Lsg. zur Trockne. Die feste Substanz kann als 1%ig. Lsg. (in 0,9%ig. NaCl-Lsg.) auf Ampullen gefüllt werden. Für intravenöse Injektion mischt man z. B. 100 mg des trockenen Wirkstoffes mit 10—20 mg Pektin u. löst das Gemisch in 5%ig., wss. Na-Citratlösung. (**F. P. 918 862** vom 22/5. 1945, ausg. 20/2. 1947. Schwz. Prior. 20/5. 1944.)
Donle. 4807

Wellcome Foundation Ltd. und **William Solomon**, England, *Herstellung komplexer organischer Verbindungen von fünfwertigem Sb.* Man setzt in der Kälte ca. äquimol. Mengen eines Sb-Pentahalogenids oder eines Alkoholats desselben u. einer in W. gelösten

aliphat. oder hydroaromat. Oxycarbonsäure um, erwärmt, stellt durch Neutralisieren ein Alkali- oder Erdalkalisalz des Reaktionsprod. her u. fällt die Komplexverb., z. B. durch Eingießen in Methylalkohol, aus. — Z. B. werden 12,2 g $SbCl_5$ langsam in eine kalte Lsg. von 8,1 g *Gluconsäure* oder ihrem *Lacton* in 10 cm³ W. eingerührt, die Lsg. mit 25%ig. NaOH neutralisiert, $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, filtriert, in 500 cm³ Methylalkohol eingerührt. 18 g eines *weißen Pulvers*, das 31% Sb enthält. Anstatt $SbCl_5$ kann man sein Methylalkoholat verwenden. — Weitere Beispiele für die Umsetzung von $SbCl_5$ mit *Weinsäure*, *Citronensäure*, *Chinasäure* oder *Äpfelsäure* u. Neutralisierung mit NaOH; mit *Ca-Gluconat* u. Neutralisierung des Prod. mit $Ca(OH)_2$. — *Therapeutica*, die für Injektion geeignete, neutrale, haltbare Lsgg. geben. (**F. P. 927 020** vom 17/5. 1946, ausg. 17/10. 1947. E. Prior. 24/3. 1942.) Donle. 4807

Imperial Chemical Industries Ltd., Francis Henry Swinden Curd und **Francis Leslie Rose**, England, *Herstellung von Biguaniden* der nebenst. allg. Formel, in der A eine Arylgruppe, X Wasserstoff oder Alkyl, R einen KW-stoff-Rest, R′ Wasserstoff oder einen KW-stoff-Rest bedeuten; R u. R′ mit einander auch unter Bldg. einer zweiwertigen aliphat. KW-stoff-Kette verbunden sein u. A, R u./oder R′ nichtsaure Substituenten tragen können.

A–N(X)–C(:NH)–NH–C(:NH)–NRR′
(α) (ω)

Man setzt ein Aryldicyandiamid der Formel A–N(X)–C(:NH)–NH–CN mit einem Amin NHRR′ um, zweckmäßig unter Erhitzen u. gegebenenfalls in einem Lösungsm. (z. B. überschüssigem Amin). Das Amin kann als freie Base oder als Salz verwendet werden; wenn R u. R′ aliphat. sind, arbeitet man vorzugsweise in Ggw. eines Metalls, wie Zn, Cu oder eines Metalloxyds, -hydrats, -salzes (CuO, $CuSO_4$, $ZnCl_2$). — Die Prodd. (di-, tri- oder tetrasubstituierte Biguanide) sind starke Basen u. bilden häufig wasserlösl. Salze. — *Chemotherapeutica*, bes. gegen *Malaria*, u. *Zwischenprodukte*. — Z. B. erhitzt man 19 (Teile) *p-Chlorphenyldicyandiamid* (I), 20 *Diäthylamin*, 140 A. u. eine Lsg. von 12,5 $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ in 60 W. 2 Stdn. am Rückfluß, kühlt ab, verd. mit 300 W., filtriert, löst den Rückstand, der vorwiegend aus *Cu-Komplex von N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-diäthylbiguanid* besteht, in 100 HCl (36%ig.) u. 600 W., gibt eine Lsg. von 40 Na_2S, 9 H_2O in 100 W. zu, filtriert, macht das Filtrat mit NaOH alkal., krist. den Nd. aus PAe. um. *N-ω-(p-Chlorphenyl)-N-α-diäthylbiguanid*, F. 133—134°. — Ferner folgende Biguanide: *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-dimethyl-B.* (*B* = *Biguanid*), F. 169°. — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-methyl-N-ω-isopropyl-B.*, F. 174—175°. — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-dibutyl-B.* (*Sulfat*, F. 180—182°). — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-methyl-N-ω-(β-methoxyäthyl)-B.*, F. 91—93°. — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-äthyl-N-ω-(β-diäthylaminoäthyl)-B.*, F. 78,5—79,5°. — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-N-ω-tetramethylen-B.*, F. 206°. — *N-α-Phenyl-N-ω-diäthyl-B.*, F. 100—101°. — *N-α-(p-Tolyl)-N-ω-dimethyl-B.*, F. 149—149,5°. — *N-α-(p-Anisyl)-N-ω-dimethyl-B.*, F. 142—143°. — *N-α-(p-Anisyl)-N-ω-diäthyl-B.*, F. 90—91°. — *N-α-(p-Nitrophenyl)-N-ω-dimethyl-B.*, F. 167°. — *N-α-(p-Nitrophenyl)-N-ω-diäthyl-B.*, F. 121—122°. — *N-α-(3.4-Dimethylphenyl)-N-ω-diäthyl-B.*, F. 70—71°. — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-allyl-B.*, F. 99—101°. — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-äthyl-B.*, F. 99—101°. — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-n-amyl-B.*, F. 229°. — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-n-propyl-B.*, F. 58,5—60°. — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-isopropyl-B.*, F. 130—131° (*Acetat*, F. 188—189°). — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-n-butyl-B.* (*Acetat*, F. 158°). — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-isobutyl-B.* (*Hydrochlorid*, F. 232°). — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-tert. butyl-B.* (*Hydrochlorid*, F. 232—234°). — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-äthyl-N-ω-(β-diäthylaminoäthyl)-B.*, F. 78,5—79,5°. — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-methyl-N-ω-n-propyl-B.*, F. 125—126°. — *N-α-(p-Acetylaminophenyl)-N-ω-methyl-N-ω-isopropyl-B.*, F. 206—208°. — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-methyl-B.*, F. 85—86°. — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-(1-methyl-4-diäthylamino butyl)-B.* (*Carbonat*, Zers. bei 78 bis 80°). — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-α-methyl-N-ω-diäthyl-B.* (II) (*Hydrochlorid*, F. 182 bis 184°). — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-N-ω-pentamethylen-B.*, F. 191—192° (aus I u. *Piperidin*). — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-cyclohexyl-B.*, F. 172—173°. — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-(β-diäthylaminoäthyl)-B.*, F. 126—128°. — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-(γ-diäthylaminopropyl)-B.*, F. 81—83°. — *N-α-(p-Anisyl)-N-ω-N-ω-pentamethylen-B.*, F. 142 bis 143°. — *N-α-N-ω-Diphenyl-B.*, F. 145—146° (*Hydrochlorid*, F. 232°), aus *Phenyldicyandiamid* u. *Anilinhydrochlorid*. — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-phenyl-B.*, F. 149°. — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-(β-naphthyl)-B.*, F. 142—143°. — *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-(p-anisyl)-B.*, F. 155°. — *N-α-N-ω-Di-(p-tolyl)-B.*, F. 187°. — *N-α-N-ω-Di-(p-anisyl)-B.* (*Hydrochlorid*, F. 222°). — *N-α-(p-Anisyl)-N-ω-N-ω-pentamethylen-B.*, F. 142—143°. — Aus I u. *Isopropylaminhydrochlorid* *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-ω-isopropyl-B.* (*Acetat*, F. 188—189°). — Das für die Herst. von II benötigte *N-α-(p-Chlorphenyl)-N-α-methyldicyandiamid*, F. 164°, aus *p-Chlorphenyldicyandiamid* u. *Dimethylsulfate*. (**F. P. 928 548** vom 22/2. 1946, ausg. 1/12. 1947. E. Priorr. 10/5. 1944 u. 14/5. 1945.) Donle. 4807

* **East India Pharmaceutical Works Ltd.,** *Sulfonamidderivat.* Man hydriert 182 (g) p-$NCC_6H_4SO_2NH_2$ in 36,5 HCl enthaltendem A. in Ggw. von 3 Pd-Kohle, filtriert das erhaltene $H_2NSO_2C_6H_4CH_2NH_2 \cdot HCl$ ab u. befreit es durch Extraktion mit W. von der Kohle. Das p-$NCC_6H_4SO_2NH_2$ erhält man aus Sulfanilamid mit $NaNO_2$ in einer salzsauren, $CuSO_4$ enthaltenden NaCN-Lösung. (**Ind. P. 33 369**, ausg. 11/6. 1947.) Roick. 4807

* **I. R. Geigy A.-G.,** *p-Aminobenzolsulfonamid der Trimethylacrylsäure.* Man erhitzt 132,5 (Teile) α.β.β-Trimethylacrylsäurechlorid mit 214 p-Acetylaminobenzolsulfonamid in Ggw. von 5 Cu-Pulver u. 1000 Chlorbenzol unter Rückfluß, bis die HCl-Entw. beendet ist. Nach dem Verseifen des Reaktionsprod. mit NaOH erhält man *α.β.β-Trimethylacrylsäure-p-aminobenzolsulfonamid* (F. 181—182°). Mittel gegen Staphylokokken. (**E. P. 589 352**, ausg. 18/6. 1947.) Nouvel. 4807

* **Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc,** *Erhöhung der Löslichkeit von p-Aminobenzolsulfonylthioharnstoff* (I) in W. zur Verwendung bei intramuskulären u. intravenösen Injektionen kann durch Zusatz von *Triäthanolamin* erreicht werden. Außerdem wird zur Erhöhung der Haltbarkeit etwas Na-Thiosulfat zugegeben. Ein erfindungsgemäßes Präp. besteht z. B. aus: 110 (g) Triäthanolamin, 165 I, 1 $Na_2S_2O_3$ oder Trinatriumcitrat in 500 cm^3 Wasser. Der p_H-Wert der Lsg. soll zwischen 6,8 und 7,2 liegen, u. sie soll vor dem Abfüllen über Kohlepulver filtriert werden. (**E. P. 595 017**, ausg. 25/11. 1947.) Kalix. 4807

* **Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc,** *p-Aminobenzolsulfonylthioharnstoffderivate* für therapeut. Zwecke werden durch Kondensation von Säureanhydriden mit p-Aminobenzolsulfonylthioharnstoff hergestellt. Auf diese Weise wurden z. B. gewonnen: *p-(β-Carboxypropionylamino)-benzolsulfonylthioharnstoff*, F. 205° (Zers.), u. *p-(o-Carboxybenzamido)-benzolsulfonylthioharnstoff*, farblose Krystalle, F. 224°. (**E. P. 595 018**, ausg. 25/11. 1947.) Kalix. 4807

* **I. R. Geigy Akt. Ges.,** *p-Aminobenzolsulfonacylamide.* Sulfanilamide, in denen das Sulfonamid-N-Atom mit Zimtsäureresten substituiert ist, besitzen die Eig., die *Entwicklung von Tuberkelbakterien aufzuhalten.* Die Verbb. werden durch Umsetzen des substituierten Cinnamoylchlorids mit p-$CH_3CONHC_6H_4SO_2NH_2$ in Ggw. von Cu-Pulver in C_6H_5Cl u. Hydrolyse zur Aminoverb. erhalten. In einigen Fällen wird das entsprechende p-Nitrobenzolsulfonamid u. Arylchlorid umgesetzt u. anschließend reduziert. Die Herst. der folgenden *N¹-Cinnamoylsulfanilamide* (Angabe der Substituenten der Cinnamoylgruppe u. des F. der einzelnen Verbb.) ist beschrieben: *3.4-Dimethyl*, 135° (Zers.); *p-Methyl*, 209—210°; *p-Methylhydro*, 119—120°; *3.4-Dimethylhydro*, 72—74°; *α-Phenyl*, 211—212°; *β-Propyl*, 160—162°; *β-Methyl*, 164—165°; *β-Methylhydro*, 134—135°; *α-Methylhydro*, 183—184°; *α-Methyl*, 156—158°; *α.β-Dimethyl*, krist. nicht; *α-Äthyl-β-methyl*, 130°; *β-Phenyl*, 197—199°; *β-Phenylhydro*, 182—183°; *p-Methoxy-β-methyl*, 182—184°; *p-Chlor-β-methyl*, 192—194°; *p-Methyl-β-methyl*, 180—181°; *p-Methyl-β-methylhydro*, 146—148°; *3.4-Dimethyl-β-methyl*, 194 bis 195°; *3.4-Dimethyl-β-methylhydro*, 134—135°; *3.4-Dimethyl-α-methylhydro*, krist. nicht; *p-Methyl-β-äthyl*, 180—190°; u. *p-Methyl-β-phenyl*, 196—197°. (**E. P. 586 009**, ausg. 4/3. 1947). Roick. 4807

* **I. R. Geigy Akt.-Ges.,** *Synthese von N¹-Acyl-p-aminobenzolsulfonamiden.* Eine Verb. mit der allg. Formel 3.4-CH_2 : $CHCH_2(CH_3O)C_6H_3COX$ wird mit einer Verb. von der allg. Formel p-$YSO_2 \cdot C_6H_4 \cdot R$ zur Rk. gebracht u. anschließend R zu NH_2 reduziert. Hierbei bedeuten X u. Y beliebige im Verlaufe der Rk. abspaltbare Gruppen u. R eine zu NH_2 reduzierbare Gruppe. Man kocht z. B. 202 (Teile) p-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NH_2$ u. 211 3.4-CH_2 : $CHCH_2(CH_3O)C_6H_3COCl$ in 500 C_6H_5Cl mit 10 Cu bis kein HCl mehr entweicht, entfernt das Lösungsm. durch Wasserdampfdest., filtriert den Rückstand ab, löst ihn in warmer Sodalsg., filtriert mit Aktivkohle u. säuert mit HCl an. Dabei fällt *N-(3-Allyl-4-methoxybenzoyl)-p-nitrobenzolsulfonamid*, F. 135°, aus. Es wird nach Bechamp mit Fe u. Eisessig zu *N¹-(3-Allyl-4-methoxybenzoyl)-p-aminobenzolsulfonamid*, Kp. 202—203°, reduziert. (**Schwz. P. 244 991**, ausg. 16/6. 1947.) Kalix. 4807

Merck & Co., Inc., V. St. A., *Herstellung von 2-(4'-Aminobenzolsulfonamido)-chinoxalin* (I) *und seinen Acylderivaten. Alloxazin* wird mit NH_3 im geschlossenen Gefäß auf 165° erhitzt u. das Prod. mit HCl angesäuert. Hierbei fällt *2-Amino-3-carboxychinoxalin*, F. 204°, an, das zu *2-Aminochinoxalin* (II), F. 150—151°, decarboxyliert wird. Rk. mit *p-Acetylaminobenzolsulfonsäurechlorid* führt zu *2-(4'-Acetylaminobenzolsulfonamido)-chinoxalin*, F. 244,5—245°, das mit konz. HCl in A. zu I, F. 249,5—250°, hydrolysiert wird. — Aus II mit *p-Benzoyl-* bzw. *p-Caproylaminobenzolsulfonsäurechlorid 2-(4'-Benzoylamino-* bzw. *4'-Caproylaminobenzolsulfonamido)-chinoxalin*, FF. 259—260° bzw. 199—200°. — *Chemotherapeutica gegen Kokkeninfektionen.* (**F. P. 925 015** vom 4/3. 1946, ausg. 22/8. 1947.) Donle. 4807

* **Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc,** *Herstellung von 2-Sulfanilamido-4-methylpyrimidin für therapeutische Zwecke: 4-Halogen-3-buten-2-on* wird mit einem *p-substituierten Phenylsulfonylguanidin* in Ggw. eines Kondensationsmittels wie z. B. Na-Äthylat, Essigsäureanhydrid oder Pyridin kondensiert. Der Substituent ist hierbei eine NH_2-Gruppe oder eine solche, die leicht in NH_2 umgewandelt werden kann. Man kondensiert z. B. 25,6 (Teile) p-$CH_3CONHC_6H_4SO_2NHC(NH_3)$: NH u. 10,4 CH_3COCH: CHCl in 200 A. + 7 Na durch 5std. Kochen am Rückflußkühler. Dann wird der A. abdest. u. der Rückstand durch 2std. Kochen mit 2nNaOH hydrolysiert u. neutralisiert. Das krist. Pyrimidinderiv. hat den F. 235°. (**E. P. 594 331,** ausg. 7/11. 1947.)

KALIX. 4807

Imperial Chemical Industries Ltd., Francis Henry Swinden Curd, Clifford Gordon Raison und **Francis Leslie Rose,** England, *Herstellung von 4-Halogenchinolinen mit in 2-Stellung befindlicher Arylaminogruppe,* die einen oder mehrere, nicht saure Substituenten, z. B. Halogenatome, NO_2-Gruppen, KW-stoff-Reste (gegebenenfalls einfache Substituenten enthaltend u. an die Arylaminogruppe entweder direkt oder über ein O-, N-, S-Atom, eine Sulfonyl- oder Carbonylgruppe gebunden), Nitril-, veresterte Carboxylgruppen, trägt, wobei außerdem in den anderen Kernstellungen ein oder mehrere nicht saure Substituenten, z. B. Alkyl-, Alkoxy-, Nitrogruppen, Halogenatome, oder ankondensierte carbocycl. Ringe (wie im 7.8-Benzochinolin) stehen können. Man setzt ein geeignetes Arylamin, wie *Anilin* (I), *o-, m-, p-Chloranilin* (II), *o-* oder *p-Methoxyanilin* (III), *o-, m-, p-Toluidin* (IV), *o-* u. *p-Bromanilin, p-Methylmercaptoanilin, 2.4-, 3.4-* oder *2.5-Dichloranilin, 3.4-Dimethylanilin, 2-Methyl-4-chloranilin, 3-Chlor-4-methylanilin, p-Dimethylaminoanilin, p-Nitro-, p-Cyan-, p-Carbomethoxy-, p-Äthoxy-, p-n-Butyl-, p-Phenylanilin, α-* u. *β-Naphthylamin* (V), *4-Chlor-α-naphthylamin, 6-Brom-β-naphthylamin* (VII), *6-Methoxy-β-naphthylamin,* mit einem 2.4-Dihalogenchinolin, zweckmäßig in ca. stöchiometr. Mengen, um. — Z. B. rührt man ein Gemisch von 19,8 (Teilen) *2.4-Dichlorchinolin* (VI), 12,75 II u. 40 Essigsäure 2 Stdn. bei 95—100°, kühlt, verd. mit viel W., kocht den Nd. mit Methanol, macht ihn mit NH_3 alkalisch. *2-(p-Chloranilino)-4-chlorchinolin,* F. 134—136°. — Aus VI u. I *2-Anilino-4-chlorchinolin,* F. 162—163°. *Hydrochlorid.* — Aus VI u. III *2-(p-Anisidino)-4-chlorchinolin,* F. 140°. — Aus VI u. IV *2-(p-Toluidino)-4-chlorchinolin,* F. 115,5—116,5°. — Aus VI u. V *2-(β-Naphthylamino)-4-chlorchinolin,* F. 108—110°. — Aus *2.4-Dichlor-7.8-benzochinolin* (F. 134—135°; erhältlich aus $POCl_3$ u. *2.4-Dioxy-7.8-benzochinolin,* das aus *α-Naphthylamin* u. *Malonsäurediäthylester* gewonnen wird) mit II u. II-*Hydrochlorid* in β-Äthoxyäthanol *2-(p-Chloranilino)-4-chlor-7.8-benzochinolin,* F. 160—162°. — Aus VI u. VII *2-(6'-Brom-β-naphthylamino)-4-chlorchinolin,* F. 152—154°. — Aus VI u. *p-Nitroanilin 2-(p-Nitroanilino)-4-chlorchinolin,* F. 263—265°. — Aus *2.4-Dichlor-3-methylchinolin* (F. 90—91°; erhältlich aus $POCl_3$ u. *2.4-Dioxy-3-methylchinolin,* das aus I u. *Methylmalonsäurediäthylester* gewonnen wird) mit II *2-(p-Chloranilino)-3-methyl-4-chlorchinolin,* F. 120—121°; außerdem *2.4-Di-(p-chloranilino)-3-methylchinolin.* — Aus *2.4-Dichlor-3-äthylchinolin* (Kp.$_{21}$ 182—184; erhältlich aus $POCl_3$ u. *2.4-Dioxy-3-äthylchinolin,* das aus I u. *Äthylmalonsäurediäthylester* gewonnen wird) mit II *2-(p-Chloranilino)-3-äthyl-4-chlorchinolin,* F. 132—133°; außerdem *2.4-Di-(p-chloranilino)-3-äthylchinolin.* — *Zwischenprodd. für Chemotherapeutica.* (**F. P. 922 969** vom 27/2. 1946, ausg. 24/6. 1947. E. Priorr. 31/5. 1944 u. 4/7. 1945.) DONLE. 4807

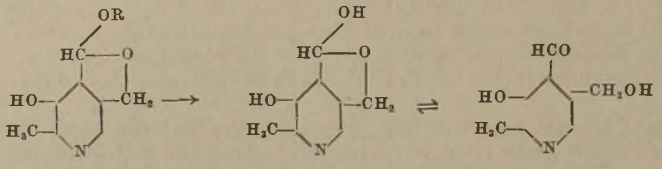
* **Elliots & Australian Drug Pty., Ltd.,** *Gewinnung von Alkaloiden.* Gewisse Alkaloide können aus ihren Extrakten gut mit Phenolen, bes. mit Kresol, gewonnen werden. Aus den Phenollsgg. isoliert man dann die Alkaloide mit Hilfe von damit mischbaren oder nicht mischbaren Lösungsmitteln. (**E. P. 596 222,** ausg. 31/12. 1947.) KALIX. 4807

Pittsburgh Plate Glass Co. und **Stephen Edward Freeman,** V. St. A., *Gewinnung von Vitamin A-Konzentraten aus Fischlebertran.* Man behandelt den Tran bei ziemlich niedriger Temp. mit ca. 4—20 Voll. eines organ., polaren mit dem Tran unvollkommen mischbaren Lösungsm., so daß Extrakte anfallen, die ca. 20% fettes Öl enthalten, u. verdampft das Lösungsmittel. Es eignen sich bes. solche Lösungsmittel, die eine selektive Affinität zu ungesätt. Glyceriden haben, z. B. Furfurol (Temp. 14,5—15,5°), Cellosolve, Nitromethan, Isopropanol, Acetessigsäureäthylester, Methanol u. a. m. — Vorrichtung. (**F. P. 929 314** vom 10/5. 1946, ausg. 23/12. 1947. A. Prior. 26/5. 1945.)

DONLE. 4809

Merck & Co., Inc., Dorothea Heyl, Stanton Avery Harris und **Karl Folkers,** V. St. A., *Herstellung von Verbindungen mit Vitamin B_6-Wirkung. Vitamin B_6, 2-Methyl-3-oxy-4.5-bis-(oxymethyl)-pyridin* (I), kann zu *2-Methyl-3-oxy-4-formyl-5-oxymethylpyridin* (II) oxydiert werden. Behandelt man das *Oxim dieser Verb.* mit HNO_2 u. mit einem Alkohol, so entstehen *cycl. Acetale* (III), die bei der Hydrolyse Gleichgewichtsgemische von II u.

seiner *Halbacetalform* (IV) ergeben. — Z. B. gibt man zu 9,6 g I-*Hydrochlorid* in 200 cm³ W. nach Neutralisierung mit 3,9 g $NaHCO_3$ 2 g $KMnO_4$ in 150 cm³ W. u. rührt 1 Stde.; dann säuert man auf p_H 3 an, engt auf 100 cm³ ein, behandelt mit 20 g Na-Acetat u. 9,7 g $NH_2OH \cdot HCl$ u. kühlt ab. II-*Oxim*, F. 221—223°. — Man gibt zu 1,12 g II-*Oxim* in 5 cm³ 6nHCl u. 13 cm³ W. 0,45 g $NaNO_2$ in 2 cm³ W., erhitzt, engt unter vermin-

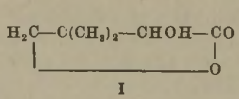


III IV II

dertem Druck ein, läßt 16 Stdn. mit 15 cm³ A. stehen, filtriert, konzentriert, fällt das *Hydrochlorid von* III (R = Äthyl). In analoger Weise Verbb. III, in denen R den Methyl- oder Isopropylrest bedeutet. — Behandlung von III mit 6nHCl führt zum Gleichgewichtsgemisch. — II oder seine Salze können zu I reduziert werden, z. B. auf katalyt. Wege. (**F. P. 918 958** vom 14/11. 1945, ausg. 24/2. 1947. A. Prior. 14/7. 1944.) Donle. 4809

Merck & Co., Inc., V. St. A., *Herstellung neuer Derivate der racemischen Pantothensäure* (I). Man setzt einen *β-Alaninester* mit *α-Oxy-β.β-dimethyl-γ-butyrolacton* (II) zu einem *Ester der rac. Pantothensäure* um u. hydrolysiert diesen dann zur freien Säure. Diese wird in *Salze von Chininmethylhydroxylat, Brucin, Strychnin, Chinin, Ephedrin, Ca, Ba, Mg, Zn* oder *Ag* übergeführt. Acylierte Ester von I entstehen, wenn I direkt mit den entsprechenden Säuren behandelt wird. II gewinnt man dadurch, daß man *Isobutyraldehyd* auf *Formaldehyd* einwirken läßt, das entstehende *2.2-Dimethylpropanol-3-al-(1)* mit *HCN* behandelt u. das dabei sich bildende *Nitril* zum Lacton hydrolysiert. — Z. B. erwärmt man ein Gemisch von 4 g II u. 8 g eines *Alaninesters* 3 Stdn. auf 70°, löst nach dem Abkühlen in 300 cm³ 0,45n$Ba(OH)_2$, fällt Ba mit H_2SO_4, wäscht den Nd. mit W. aus, stellt die wss. Lsg. mit Pyridin auf p_H 5, verdampft das W. unter vermindertem Druck bei 25—30°, löst das verbleibende Öl in 8 cm³ A., gibt 400—500 cm³ Aceton zu, entfernt unverändertes II mit Ae., scheidet restliches Ba ab, dampft ein usw.; 5,6 g I. — Aus I u. *Benzylthiuroniumchlorid* in Methylalkohol *rac. Benzylthiuroniumpantothenat*, F. 136—137°. — Aus I u. *Chininmethylhydroxylat* farblose Rosetten. — Aus I u. *Brucin* in A. das *Brucinsalz* von I, F. 98—100° (Zers.), $[\alpha]_D^{22} = -24{,}38°$ (c = 1,9% in A.). — In gleicher Weise werden die *Salze von Strychnin, Chinin* u. *Ephedrin* erhalten. — Aus I u. Ca-, Ba-, Mg-, Zn-, Ag-Carbonat die *Ca-, Ba-, Mg-, Zn-* u. *Ag-Salze* von I. — Aus II u. *Essigsäureanhydrid* das *Diacetat* von I. — Aus I u. *Diazomethan* in Aceton I-*Methylester*, $Kp._{0,0001}$ 60°. — Die Prod. haben *wachstumsbeschleunigende Wirkung*. (**F. P. 929 085** vom 8/3. 1946, ausg. 16/12. 1947.) Donle. 4809

Merck & Co., Inc., V. St. A., *Herstellung des linksdrehenden Lactons* (I) von nebenst. Zus. u. seiner Derivv., bes. seiner Reaktionsprodd. mit *β-Alanin* (II). Das bisher unbekannte Lacton I ist ein *Zwischenprod. für die Herst. von Wachstumsbeschleunigern mit der physiol. Wrkg. von Pantothensäure* (III). — Ein III-haltiger Ausgangsstoff, z. B. *Leberextrakt*, wird an Holzkohle adsorbiert, das Adsorbat eluiert u. konz., die im Konzentrat befindliche III in ein Erdalkalisalz, z. B. das *Ba-Salz*, übergeführt u. dieses in saurem oder alkal. Medium hydrolysiert. Das dabei entstehende I kann mit III zu einer *Säure* $CH_2OH–C(CH_3)_2–CHOH–CO–NH–CH_2–CH_2–COOH$ kondensiert werden. F. von I: 91—92°; $[\alpha]_D^{27} = -49{,}8°$. I kann zu einem *Mono-p-nitrobenzoat*, einem *Monoacetat, sauren Phthalat, sauren Succinat* verestert werden. Durch Oxydation mit $Ba(MnO_4)_2$ entsteht *Aceton*; durch Umsetzung mit C_6H_5MgBr der *Alkohol* $CH_2OH–C(CH_3)_2–CHOH–C(OH)(C_6H_5)_2$, der bei der Oxydation mit Pb-Tetraacetat (IV) *Benzophenon* ergibt. Aus I u. CH_3MgJ eine *Trioxyverb.*; hieraus mit IV ein *opt. inakt. Oxyaldehyd mit 5 C-Atomen*. Der Aldehyd kann mit Ag_2O zu *α.α-Dimethyl-β-oxypropionsäure* oxydiert werden. — Aus I mit *3.5-Dinitrobenzoylchlorid* ein *3.5-Dinitrobenzoesäureester*, F. 156—157°; mit *p-Nitrobenzoylchlorid* ein *p-Nitrobenzoesäureester*, F. 118 bis 119°; mit *Phthalsäureanhydrid* ein *Phthalsäureester*, F. 140—141° (*Brucinsalz*, F. 118—120°); mit *Essigsäureanhydrid* ein *Essigsäureester*, F. 41—42°. — Näheres s. Beispiele. (**F. P. 929 086** vom 8/3. 1946, ausg. 16/12. 1947.) Donle. 4809



I

Merck & Co., Inc., V. St. A., *Gewinnung der linksdrehenden Komponente* (I) *aus racemischem α-Oxy-β.β-dimethyl-γ-butyrolacton* (II). Man setzt II mit *Brucin* unter solchen Bedingungen um, daß sich kein wahres Salz, sondern ein *Komplex* der Brutto-

formel $C_{29}H_{36}O_7N_2$, F. 210°, $[\alpha]_D = -87{,}5°$ (2%ig. Lsg. in Chlf.), bildet, z. B. in einem inerten Lösungsm., wie 95%ig. A. bei 50°, trennt ihn durch Abkühlen krystallin. ab u. zers. ihn mit einer Base (NaOH) oder einer Säure (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4). Brucin wird dann durch Extraktion entfernt. $[\alpha]_D$ des *wahren Salzes*, das z. B. durch Umsetzung des aus I erhältlichen *α.γ-dioxy-β.β-dimethylbuttersauren Ba* mit *Brucinsulfat* gewonnen wird, beträgt −3,25°; F. 213—214°. — *Wachstumsbeschleuniger mit der Wrkg. der Pantothensäure.* — Beispiele. (**F. P. 929 087** vom 8/3. 1946, ausg. 16/12.) DONLE. 4809

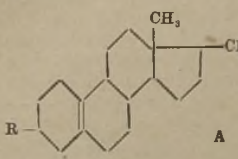
Merck & Co., Inc., V. St. A., *Trennung der Stereoisomeren von racemischem α-Oxy-β.β-dimethyl-γ-butyrolacton* (I). Man führt I in Alkaloidsalze der (+)- u. (−)-*α.γ-Dioxye-β.β-dimethylbuttersäuren* über, trennt die beiden Alkaloidsalze durch fraktionierende Krystallisation u. wandelt sie in (+)- u. (−)-*α-Oxy-β.β-dimethyl-γ-butyrolacton* um. Die absol. opt. Konfiguration der Lactone u. Säuren ist nicht bekannt. Plus u. Minus bezeichnen den Drehungssinn. Das (+)-*Lacton* führt zu einer (−)-*Säure* u. umgekehrt. — Krystallisation u. doppelte Umsetzung einer Lsg., die äquivalente Mengen eines Alkaloidsalzes u. eines Metallsalzes von α.γ-Dioxy-β.β-dimethylbuttersäure enthält, gibt in fast reinem Zustand ein Salz, das aus nur einem der beiden opt. Isomeren besteht. — Ein Gemisch partiell zerlegter opt. Isomeren von α-Oxy-β.β-dimethyl-γ-butyrolacton führt bei Krystallisation in einem Bzl.-KW-stoff oder in Ae. zu nur einem reinen Isomeren, während das rac. Lacton in Lsg. bleibt. Dies trifft sowohl für Gemische mit Überschuß an (+)- wie an (−)-Isomerem zu. Das (−)-*Lacton* reagiert mit *β-Alanin* oder einem seiner Ester zu *Pantothensäure* (II). — Z. B. erhitzt man eine Lsg. von 65 g *α-Oxy-β.β-dimethyl-γ-butyrolacton* in 200 cm³ W. mit dem $1^1/_5$fachen Gewicht der zur Verseifung erforderlichen Menge $Ba(OH)_2$, neutralisiert den Überschuß von $Ba(OH)_2$ mit CO_2 bei 80—90°, filtriert, füllt das Filtrat auf 500 cm³ auf, erhitzt 182,5 cm³ dieser Lsg. mit 71,4 g *Chininsulfat* zum Sieden, zentrifugiert usw.; Krystalle vom $[\alpha]_D^{25} = -130°$, F. 186—188°. Zers. mit warmem Alkali u. Extraktion des Chinins mit Chlf. ergeben ein (+)-*Salz*, aus dem HCl das (−)-*α-Oxy-β.β-dimethyl-γ-butyrolacton* bildet. Aus der ursprünglichen Mutterlauge feine Krystalle vom F. 176—178°, $[\alpha]_D^{25} = -146°$; Zers. dieses *Chininsalzes* mit HCl, Extraktion mit Ae. u. Umkrystallisierung aus Bzl. gibt das (+)-*Lacton*, F. 88—89°, $[\alpha]_D^{25} = +50{,}7°$. — Man erhitzt I mit NaOH, neutralisiert mit HCl u. gibt *Chininhydrochlorid* zu. *Chininsalz von rechtsdrehender α.γ-Dioxy-β.β-dimethylbuttersäure*, F. 187,5°, $[\alpha]_D^{25} = -130{,}6°$ (in 1%ig. Methanollsg.). Behandlung mit HCl usw. ergibt ein *linksdrehendes α-Oxy-β.β-dimethyl-γ-butyrolacton*, F. 89—90°, $[\alpha]_D^{25} = -50{,}7°$, dessen Misch-F. mit dem aus natürlicher II gewonnenen Lacton zeigt, daß die beiden Verbb. ident. sind. — I liefert mit *Cinchonidin* ein *Salz* vom F. 167—168°, $[\alpha]_D^{25} = 91{,}75°$, ferner *ähnliche Salze mit Chinidin, Cinchonin, Brucin, Strychnin.* Aus der Lsg. des *Chinidinsalzes* krist. nach 3 Wochen das *Chinidinsalz der Dioxydimethylbuttersäure*, F. 178,5°, $[\alpha] = +176{,}7°$. — Das (+)-*Lacton* oder die (−)-*Dioxydimethylbuttersäure* können durch Erhitzen einer Na-Alkoholat enthaltenden, alkoh. Lsg. des Lactons oder eines Na-Salzes der Säure racemisiert werden. (**F. P. 929 089** vom 8/3. 1946, ausg. 16/12. 1947.) DONLE. 4809

Merck & Co. Inc., Henry Hall Bassford jr., William Spencer Harmon und **John Francis Mahoney**, V. St. A., *Herstellung von l-Ascorbinsäure oder ihren Analogen und Derivaten.* Man bewirkt die Umwandlung von *2-Keto-l-gulonsäure*, ihren Analogen oder Derivv., wie *Diaceton-2-keto-l-gulonsäure*, durch Erhitzen mit wss., konz. Halogenwasserstoff, bes. HCl, u. einem organ., prakt. inerten, zumindest in überwiegender Menge unpolaren, die herzustellende Verb. nicht lösenden Lösungsm. von so geringer D., daß es in der Destillationsvorr. eine obere Schicht bilden kann, u. isoliert die gewünschte Verb. durch so weit gehende Dest., daß ein Teil des Lösungsm. u. prakt. die Gesamtmenge der anderen flüchtigen Bestandteile übergeht. Das Lösungsm. wird während der Dest., die kontinuierlich ausgeführt werden kann, laufend ersetzt. Das Reaktionsprod. wird aus dem breiigen Destillationsrückstand abfiltriert. Als Lösungsm. eignen sich Toluol, Tetrachloräthan, gegebenenfalls im Gemisch mit Isobutylalkohol oder Xylol, usw. — Beispiele. (**F. P. 926 890** vom 14/5. 1946, ausg. 14/10. 1947. A. Prior. 16/5. 1945.) DONLE. 4809

Alphonse-Eugène-Élie Auriault, Paris, Frankreich, *Herstellung einer chemischen Verbindung aus Ascorbinsäure* (I) *und Ephedrin* (II). Die Verb. hat die Zus. $C_6H_8O_6 + C_6H_5\text{-}CH(OH)\text{-}CH(NHCH_3)\text{-}CH_3$ u. wird z. B. auf folgende Weise gewonnen: man löst I (120% der theoret. Menge) in 17 (Teilen) warmem A. unter Rühren u. Ausschluß von Luft u. Feuchtigkeit, gibt II (in 23 A.) zu, verrührt, engt im Vakuum bei niedriger Temp. auf $^1/_5$ des Vol. ein, kühlt 24 Stdn., fällt mit kaltem Aceton, filtriert in Abwesenheit von Feuchtigkeit u. Luft, wäscht mit Aceton u. trocknet im Vakuum. Der geringe Überschuß an I wirkt stabilisierend. — Bei Verwendung eines inerten Trägers, wie Kaolin, Kohle, Stärke, Zucker usw., kann man feste Verdünnungen herstellen. —

Verwendung für diätet., chem. u. pharmazeut. Zwecke. (**F. P. 923 197** vom 24/1. 1946, ausg. 30/6. 1947.) Donle. 4809

* **Ciba Ltd.**, *Gewinnung von Progesteron.* Steroide mit der allg. Formel **A**, in der R eine leicht zu OH hydrolysierbare Gruppe bedeutet, werden zuerst mit Carbonsäure-derivv. (**I**) behandelt, die die Gruppe –CO–N-Halogen enthalten, dann mit Verbb. (**II**), die Halogenwasserstoff abspalten; anschließend wird R zu OH hydrolysiert, OH in eine CO-Gruppe umgewandelt u. die konjugierten Doppelbindungen in der Seitenkette oxidiert. R′ u. R″ bedeuten hierbei H-Atome oder aliphat., aromat. oder hydroaromat. Gruppen. Die Rk. wird vorzugsweise zur Gewinnung von *Progesteron* aus 24.24-Diphenyl-$\Delta^{5.23}$-choladien-3-ol-acetat benutzt. Als **I** verwendet man hierbei N-Brombernsteinsäureimid, als **II** ein tert. Amin wie Kollidin u. als Oxydationsmittel Chromsäure. (**Schwz. P. 245 062**, ausg. 1/7. 1947.) Kalix. 4809



Ciba, S. A., Schweiz, *Abbau von Steroiden.* Zum Abbau der Seitenkette von Steroiden mit gesätt. oder ungesätt. Steroidkern, die in 17-Stellung einen Substituenten mit der allg. Formel $-CH(CH_3)-(CH_2)_n-CH(R)R'$ besitzen, behandelt man sie zunächst mit am N-Atom halogenierten Amiden, Imiden oder Arylamiden von Carbonsäuren, spaltet aus dem Reaktionsprod. Halogenwasserstoffsäure ab u. sprengt die dadurch entstandene Doppelbindung durch Oxydation. (Hierbei stellen R u. R′ H-Atome, aliphat., aromat. oder hydroaromat. Reste dar, u. n = 1 oder 2.) Während der Halogenierung u. Oxydation werden die eventuell vorhandenen Doppelbindungen des Kerns in bekannter Weise geschützt. Als Halogenierungsmittel verwendet man z. B. N-halogenierte Succinimide, Phthalimide, Hydantoin-, Cyanur- u. Barbitursäureamide, ferner halogenierte Carbonsäureamide wie Acet-, Diacet- u. Propionamide, ferner Aroylamide wie Benzanilid. Die Rk. wird in Lösungsmitteln wie Chlf., Dioxan, CCl_4, Ae., Bzl. oder Cyclohexan ausgeführt. Die Kern-Doppelbindungen werden dabei zweckmäßig durch Halogenwasserstoffaddition geschützt, da man diesen zugleich mit dem in der 2. Reaktionsstufe abspalten kann. Reaktionsfähige freie OH-Gruppen werden durch Veresterung oder Verätherung geschützt. — Die 2. Reaktionsstufe (Abspaltung von Halogenwasserstoff) wird mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden oder Carbonaten oder Alkalialkoholaten oder Phenolaten oder Ag-Salzen von Carbonsäuren oder Aminen wie Kollidin, Pyridin, Chinolin, Dimethylanilin usw. ausgeführt. Die hierbei entstehenden Doppelbindungen werden durch Oxydation mit Verbb. gespalten, die 6 wertiges Cr oder Mn enthalten, z. B. $KMnO_4$ oder $HClO_4$ oder durch H_2O_2, Perbenzoesäure, Monoperphthalsäure, Ozon, Ozonide usw. u. Spaltung der entstandenen Glykole, bzw. Ozonide durch Hydrolyse. Während der Oxydation werden eventuell im Kern vorhandene Doppelbindungen durch Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff geschützt u. die freien OH-Gruppen durch Veresterung oder Verätherung. Die Isolierung u. Reinigung der Endprodd. erfolgt in bekannter Weise durch Krystallisation Sublimation, Chromatographie usw. Auf diese Weise gewinnt man z. B. aus Δ^{23}-3-α.*12-Di-acetoxy-24.24-diphenylcholen* das *3-α-Oxy-12-acetoxypregnan-20-on* (**I**), F. 207–209°, aus Δ^5-3-Benzoxy-24-isopropylidencholen die *Δ^4-3-Keto-bis-(nor-cholensäure)*, aus Δ^{23}-3-α.12-Diacetoxy-24.24-diphenylcholen das *$\Delta^{20.23}$-3-α-12.Diacetoxy-24.24-diphenylcholadien*, F. 138,5—140°; u. aus $\Delta^{20.23}$-3-α-Oxy-12-acetoxy-24.24-diphenylcholadien, F. 228 bis 229°, das *12-Acetoxypregnan-3.20-dion*, F. 130—131°. (**F. P. 919 188** vom 20/12. 1945, ausg. 28/2. 1947.) Kalix. 4809

Schering A. G., Deutschland, *Trennung von Hypophysenhormonen.* Man erhält aus der Gesamthypophyse als Ausgangsmaterial Vorderlappenhormonpräpp., die frei von Hinterlappenhormonwrkgg. sind, wenn man die Drüse mit organ., mit W. mischbaren Lösungsmitteln bei alkal. Rk. behandelt. Hierbei gehen nur die Hinterlappenhormone in Lsg., während die Vorderlappenhormone aus dem Extraktionsrückstand in bekannter Weise isoliert werden können. Das Verf. eignet sich für die frischen Gesamtdrüsen, für mit Aceton gewonnenes Organpulver u. für Vorderlappenhormonpräpp., die nach üblichen Methoden gewonnen sind u. noch Hinterlappenhormone enthalten. Gute Extraktionsmittel sind niedrige aliphat. Alkohole, bes. Methanol; mit NH_3 o. dgl. wird ein p_H von 9—10 eingestellt. Die Endkonz. von Methanol usw. soll bei 60—90% liegen. — Z. B. werden 10 kg frische, zermahlene Schweinehypophysen mit konz. NH_3 auf p_H 9—10 gestellt, mit 32 Liter Methanol 12 Stdn. gerührt, das Gemisch filtriert, der Rückstand mit 2,4 Liter W. angerührt, abermals bei p_H 9—10 extrahiert, die

Behandlung noch einmal wiederholt. Dann neutralisiert man die vereinigten Extrakte mit Essigsäure u. dampft sie zur Trockne. Hierbei fallen 400 g Trockensubstanz an, die alle uterus- u. blutdruckwirksamen Hormone (ca. 500 000 I. E.) enthält. Aus dem Extraktionsrückstand werden die thyreotropen u. corticotropen Hormone isoliert. — Weitere Beispiele. (**F. P. 924 709** vom 25/2. 1941, ausg. 13/8. 1947. D. Prior. 8/3. 1939.)
DONLE. 4809

* **Tadeus Reichstein,** *Hormongewinnung.* Verbb. vom Charakter der Nebennierenrindenhormone werden hergestellt, indem man ein *Polyhydrocyclopentanophenanthren-deriv.*, das eine 3-OH-Gruppe, eine Acylgruppe mit mindestens einem H-Atom in α-Stellung zur 17-Ketogruppe u. in 11-Stellung eine Keto- oder OH-Gruppe oder leicht dazu umwandelbare Gruppe enthält, mit $Pb(CH_3COO)_4$ behandelt, die 3-OH-Gruppe des entstehenden 21-Acyloxyderiv. zu einer Ketogruppe oxydiert u. schließlich noch die Estergruppe in 21-Stellung hydrolysiert. Wenn noch Kern-OH-Gruppen in anderer als 3-Stellung vorhanden sind, so können diese gleichzeitig mit CrO_3 zu Ketogruppen oxydiert werden. Falls die 3-OH-Gruppe allein oxydiert werden soll, so verwendet man dazu ein Metallalkoholat oder Phenolat in Ggw. einer Carbonylverbindung. Auf diesem Wege wurden z. B. hergestellt: *Dehydrocorticosteron*, F. 174—180°, u. *Δ^{11}-Pregnen-21-ol-3.20-dionacetat*, F. 150—152°. (**E. P. 594 878**, ausg. 21/11. 1947.) KALIX. 4809

G. Analyse. Laboratorium.

Robert Weil, *Eine Bemerkung zur optischen Pyrometrie.* Die Abhängigkeit der Temp.-Abweichung eines zu messenden heißen Körpers von seinem Strahlungsvermögen wird erörtert u. gezeigt, daß es unter gewissen Umständen möglich ist, diese Abweichung in Beziehung zu Veränderungen des elektr. Widerstandes, also in die Nähe von Ultrarot u. sichtbaren Teilen des Spektr. zu bringen. Schrifttumsangaben. (J. Iron Steel Inst. **157**. 415—16. Nov. 1947. Walthamstow, Techn. Coll. and School of Art.)
HOCHSTEIN. 5016

T. Land, *Photoelektrisches Pyrometer für die Gewölbetemperaturen von Siemens-Martin-Öfen.* Nach Erörterung der Gründe für die Wahl eines photoelektr. Gerätes statt eines anderen Strahlungspyrometers werden Aufbau, Einbau u. Arbeitsweise des photoelektr. Pyrometers beschrieben. Ferner werden die Meßfehler erörtert, die durch die Ggw. der Flamme im Ofen verursacht werden. Das Pyrometer hat sich bei einer Betriebsdauer von 6 Monaten gut bewährt; es traten in dieser Zeit keine meßbaren Änderungen in der Anzeigegenauigkeit ein. (J. Iron Steel Inst. **155**. 568—76. April 1947. Sheffield, William Jessop and Sons, Ltd.) HABBEL. 5016

W. W. Scharonow, *Versuch der Anwendung des Nephelometers zur Bestimmung der illustrativen Sehweite.* Der Vgl. der nephelometr. Messung der Sehweite mit der photometr. Meth. ergibt eine annähernde Proportionalität der nach beiden Verff. erhaltenen Werte, jedoch mit so großen Streuungen, daß die Verwendung des Nephelometers auf diesem Gebiet, mindestens in der gegenwärtigen Ausführungsform, nicht zweckmäßig erscheint. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] **17**. 907—16. Aug. 1947. Leningrad, Univ., Lehrstuhl für allg. Astronomie.)
R. K. MÜLLER. 5064

Jean Terrien, Claire Anglade und **Geneviève Touvay,** *Örtliche Verschiedenheiten in der Empfindlichkeit lichtelektrischer Zellen.* An zwei handelsüblichen Photozellen wurde die Verteilung der Empfindlichkeit auf der Oberfläche der Kathode gemessen, indem diese mittels eines Lichtscheibchens von 0,7 mm Durchmesser an ca. 150 Punkten untersucht wurde. Geprüft wurden eine Cs-Zelle der CO. DE TÉLÉGRAPHIE SANS FILS sowie die Zellen KMV6 u. RMV6 von OSRAM-London. Die Empfindlichkeit zeigt örtlich beträchtliche Schwankungen bis zu 50% u. mehr. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225**. 1142—44. 10/12. 1947.) REUSSE. 5064

I. L. Fabelinski, *Herstellungsmethode eines stetigen Photometerkeiles durch Kathodenzerstäubung.* Vf. beschreibt die Herst. eines platinierten, stetigen *Photometerkeiles* mit linear zunehmender metall. Schichtdicke. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] **17**. 1091—96. Sept. 1947. Physikal. Lebedew-Inst.) AMBERGER. 5064

P. A. Iwanow und **S. Je. Ssucharewa,** *Neue Photocolorimeter der GIFTI.* Die neuen App. haben folgende Verbesserungen: 1. das leichter tragbare Galvanometer M-41 an Stelle der Type φ; 2. die Möglichkeit der Verwendung sowohl des Se- als des Ag–S-Photoelements, wobei die Umschaltung nur mit dem Auswechseln einer Glühbirne verbunden ist; 3. eine neue Küvette ohne Leim — aus Ebonit. Beschrieben werden: 1. das einarmige Photocolorimeter FOK-45, 2. das zweiarmige Differential-Photocolorimeter Type FOK-D-46, 3. das Differential-Photocolorimeter FOK-U-46 mit einem messenden Photoelement. Endlich werden die beiden grundsätzlich verschied. Kompensations-

Schaltungsschemen a) Kompensation der Spannungen (im Galvanometer) u. b) Kompensation der Ströme (durch Parallelschaltung) verglichen u. gefunden, daß die Empfindlichkeit bei der Kompensation der Ströme sich wirksamer steigern läßt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 964—69. Aug. 1947. Gorki, Phys.-techn. Forschungsinst. [= GIFTI].) v. Wilpert. 5065

M. Brut, *Volumetrische Bestimmung in einer stark gefärbten Lösung.* Wenn man zu einer stark farbige Lsg. eine andere komplementärfarbige Lsg. hinzusetzt, kann man in der entfärbten Lsg. die Titration leicht ausführen. Zwar gibt es selten Lsgg., die genau komplementärfarbig sind; aber es genügt eine starke Farbabschwächung, um die Analyse zu ermöglichen. Als Beispiele werden angeführt: 1. Best. des Cr in stark chromathaltiger Lsg., indem man nach Zugabe des $FeSO_4$ die dunkelgrüne Farbe des Cr^{3+}-Ions mit $CoSO_4$ zurückdrängt u. dann den $FeSO_4$-Überschuß mit $KMnO_4$ zurücktitriert; 2. Best. des Cr in stark Ni-haltiger Chromatlsg. in gleicher Weise wie bei 1.; 3. Best. des Mn in Ni-reicher Lsg. nach Zusatz von $CoSO_4$ vor der Oxydation des Mn mit $(NH_4)_2S_2O_8$ oder Bi_2O_4, indem man das gebildete Permanganat mit $FeSO_4$ red. u. dessen Überschuß mit $KMnO_4$ zurücktitriert; 4. entsprechende Bestimmungen in Cohaltigen Lsgg. nach Entfärbung durch Zusatz von $NiSO_4$. (Chim. analytique [4] **29**. 85. April 1947.) Metzener. 5066

Otto H. Müller, *Polarographische Untersuchung mit einer Mikroelektrode, nach welcher ein Elektrolyt strömt.* Es wird eine neue polarograph. Technik mit einer Mikroelektrode beschrieben. Letztere besteht aus einem Platindraht (Oberfläche 0,3 mm), der in dem verengten Teil einer Glasröhre befestigt ist. Der zu untersuchende Elektrolyt strömt ständig nach der Elektrode hin. — Die Ergebnisse sind reproduzierbar, wenn folgende Größen konstant gehalten werden: Die Flüssigkeitsströmung nach der Elektrode, Größe u. Richtung der Spannungsänderungen, Temp., Vorbehandlung der Elektrode, Art u. Konz. des Hilfselektrolyten. — Sauerstoff wird an der Elektrode red. u. muß deshalb aus der Analysenlsg. entfernt werden. Eine passende Einrichtung hierfür wird beschrieben. — Wenn beide Komponenten eines Redoxsyst. als freie Ionen in der Lsg. vorhanden sind, ist die Elektrodenrk. vollkommen reversibel; wie dies die Übereinstimmung der Halbstufenpotentiale bei entsprechenden anod. u. kathod. Kurven zeigt. Dies ist nicht der Fall, wenn sich dem Redoxgleichgewicht ein Säuregleichgewicht überlagert wie im Falle Chinon-Hydrochinon oder wenn McIlvaines-Puffer zur Konstanthaltung des p_H verwendet wird. Die Erklärung dieser Erscheinung wird darin gesucht, daß zwar die Entladung, jedoch nicht die Dissoziation u. Assoziation der schwachen Säuren u. Basen schnell genug verläuft zur Erreichung des Gleichgewichtes während der Elektrodenreaktion. — Unter geeigneten Bedingungen ist der mit der beschriebenen Elektrode erhaltene Grenzstrom eine lineare Funktion a) der Konz. der reagierenden Substanzen u. b) des log der Größe der Flüssigkeitsströmung. — Die möglichen Anwendungen der neuen Technik liegen bes. auf physiol. u. theoret.-chem. Gebiete. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2992—97. Dez. 1947. Univ. of Nebraska, Coll. of Med., Dep. of Physiol. and Pharmacol.) Gabriele Günther. 5066

P. N. Tereschtschenko, unter Mitarbeit von **W. K. Tschirkin,** *Ein visueller Polarograph.* Die beschriebene App. unterscheidet sich im Schaltungsschema von der von Heyrowski (Polarographische Methoden, russ. 1937) u. Hahn (Chemische Analysen mit dem Polarographen, 1937) gegebenen Aufstellung nur um einen zusätzlich angebrachten Schiebekontakt u. einen Umschalter. Der App. wird dadurch handlicher u. ermöglicht, die Messung einer Welle in 50—60 Sek. durchzuführen u. dabei z. B. die Best. von Cu in 95% der Analysen mit einem Fehler von nicht über 2% auszuführen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 235—37. Febr. 1947.) v. Wilpert. 5066

Jean Byé, *Die bei der Deutung einer aus der Leitfähigkeitskurve erschlossenen Reaktion zu übende Vorsicht.* Bedient man sich zum Nachw. einer chem. Rk. zwischen einer Lsg. A u. einer Lsg. B der konduktometr. Titration, so sind die Titrationskurven nicht die nach der Beziehung $C = a + bx$ geforderten Geraden, sondern infolge des Verdünnungseffektes Hyperbelabschnitte $C = \frac{a + bx}{1 + kx}$. Werden die — schwach gekrümmten — experimentellen Kurven in dieser Hinsicht sowie unter Berücksichtigung der gegenseitigen Ionenabstoßung u. der Unvollständigkeit der Rk. korrigiert, so erhält man die theoret. Geraden, u. es verschwinden, wie am Beispiel des Na-Sulfats u. -Wolframats gezeigt wird, die von Olmer u. Fouasson als Beweis für das Vorhandensein bas. Na-Salze gedeuteten Knickstellen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224**. 1284—86. 5/5. 1947.) Hentschel. 5066

Judson J. Van Wyk und **W. Mansfield Clark,** *Die Helligkeit und der Farbcharakter von Indicatoren als Funktion von p_H.* Von den Vff. wird die Meth. der internationalen

Beleuchtungskommission (IBK), nach der jeder Farbreiz auf drei international festgelegte Normalreize bezogen u. durch trichromat. Maßzahlen beschrieben wird, benutzt, um die Indicatoren p-Nitrophenol, Phenolrot u. Bromthymolblau zu charakterisieren. Aus den gemessenen Absorptionskoeffizienten der ionisierten u. nichtionisierten Form wird die Lichtdurchlässigkeit der Indicatoren bei verschied. p_H in Abhängigkeit von der Wellenlänge ermittelt, mit Hilfe von Standardtabellen auf die trichromat. Maßzahlen umgerechnet u. daraus die drei charakterist. Farbgrößen: Helligkeit, Farbton (farbtongleiche Wellenlänge) u. Sättigung (spektraler Farbanteil in Mischung mit *Unbunt*) berechnet, bzw. auf der IBK-Farbtafel graph. abgelesen. Es werden folgende Resultate erhalten: Beim p-Nitrophenol beruht die Unterscheidung zwischen Lsgg. von verschied. p_H fast ausschließlich auf der Änderung des spektralen Farbanteils. Zwischen p_H 6,1 u. 7,7 ändert sich dieser um das 4fache, während sich die Helligkeit nur um 2% ändert u. die farbtongleiche Wellenlänge unabhängig vom p_H gleich 568 mμ ist. Dagegen ändern sich bei den zwei Sulfonphthaleinindicatoren alle 3 charakterist. Farbgrößen als Funktionen von p_H erheblich. Während sich aber der Farbcharakter (Farbton, spektraler Farbanteil) im Punkte $p_H = p_K$ (K Gleichgewichtskonstante des Indicators) maximal ändert, liegt das Maximum der Änderung bei der Helligkeit bei $p_H < p_K$ u. entspricht etwa dem Zentrum des visuellen Umschlagsgebietes. Daraus geht hervor, daß die Helligkeitskomponente der Farbempfindung eine bedeutende Rolle beim Gebrauch der Sulfonphthaleinindicatoren spielt. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 1296—1301. Juni 1947. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., School of Med., Dep. of Physiol. Chem.) NONNENMACHER. 5068

K. V. Grove-Rasmussen, *Spektralindicator.* Ein aus 0,02 g *Methylrot*, 0,10 g *Bromthymolblau*, 0,20 g *Phenolphthalein* u. 100 ccm 95%ig. A. bestehender Indicator schlägt im p_H-Bereich zwischen 4 u. 10 in der Reihenfolge der Spektralfarben von Rot nach Violett um. (Arch. Pharmac. og Chem. **54**. (**104**.) 288—90. 16/8. 1947.) FRANKE. 5068

R. N. Rubinstein und **R. I. Borodulina**, *Psychrometrisches Verfahren der Bestimmung der Konzentration von Flüssigkeitsdämpfen in einem Dampf-Luft-Gemisch.* Es wird der Vers. unternommen, die psychrometr. Meth. auf andere Fll. auszudehnen u. die Konz. des Flüssigkeitsdampfes im Gas auf diese Art zu bestimmen. Das ist grundsätzlich möglich u. man kann daher mit dem Psychrometer Dauerkontrollen durchführen. Es wurden unter konkreten Bedingungen die psychrometr. Konstanten für *Bzl.* u. *Äthylchlorid* bestimmt u. die Nomogramme für diese beiden Fll. angefertigt. Die Best. der Dampfkonz. nach diesem Verf. müßte standardisiert werden. Die absol. Empfindlichkeit der Meth. ist, bei sonst gleichen Bedingungen, um so höher, je höher die Verdampfungswärme u. je kleiner das Mol.-Gew. der Fl. ist. Daher ist für W. eine höhere Empfindlichkeit zu erwarten als für C_6H_6 u. C_2H_5Cl. Die relative Empfindlichkeit der Messungen steigt mit dem Steigen des Dampfdruckes der Prüfsubstanz. Man messe daher möglichst große Dampfkonzz. in der Luft u. verdünne das Gemisch mit reiner Luft. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse hängt stark von der Stoffart des Gewebes ab, das das Thermometer befeuchtet, es muß (bes. bei Äthylchlorid) alle 3—4 Tage erneuert werden. Bei den Verss. mit anderen Fll. dürfen keine Wasserdämpfe zugegen sein, die durch Wärmeausscheidung die Angaben des „feuchten" Thermometers fälschen würden. Die Empfindlichkeit des Verf. kann durch Vergrößerung der verdampfenden Oberfläche, Verminderung der Dimensionen des Thermometers (oberhalb des Thermometergefäßes) u. Beschleunigung der Bewegung des Dampf-Luft-Gemisches gesteigert werden. Die absol. Empfindlichkeit betrug bei 2—3 Meter/Min. für C_2H_5Cl 0,9—1,1 mg, Bzl. 0,9 mg auf 0,1°. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 976—82. Aug. 1947.) v. WILPERT. 5074

J. Boeke, *Eine neue Methode elektrischer Feuchtigkeitsbestimmung.* Die Meth. dient zur Best. des W.-Geh. in festen u. fl. Stoffen, wie Getreide, Holz, Textilwaren, Butter usw. Dem zu untersuchenden Stoff wird das W. mittels Aceton entzogen, in dem 10% Oxalsäure gelöst sind. Die Extraktionsfl. zeigt zunächst nur eine geringe Leitfähigkeit, da der Elektrolyt wenig dissoziiert ist. Wasseraufnahme durch die Extraktionsfl. bewirkt durch Vergrößerung der Dissoziation eine Erhöhung der Leitfähigkeit, die mit einfachen Mitteln gemessen werden kann. Eine Änderung der Oxalsäurekonz. u. der Temp. ist von geringem Einfl., wie die Eichkurven zeigen. Ein nicht zu großer Salzgeh. des zu untersuchenden Stoffes ist nicht störend, da sich Kochsalz in Aceton mit etwas W. nur sehr langsam löst; große Salzgehh. bewirken erhebliche Fehler. Die Genauigkeit der Meth. wird wie bei anderen auf Extraktion beruhenden Methoden dadurch beschränkt, daß die letzten Wasserreste von dem Untersuchungsobjekt sehr hartnäckig festgehalten werden. Ein einfaches Gerät, in dem sowohl die Extraktion als auch die Leitfähigkeitsmessung erfolgt, wird an Hand einer Abb. beschrieben. (Philips' techn. Rdsch. **9**. 14—16. 1947.) FAESSLER. 5074

I. I. Ioffe und **Je. Ja. Schwarz**, *Ein automatischer Gasanalysator vom Typus Orsat.* Es wird eine automat. hydraul. Hg-Pumpe beschrieben, bei welcher 2—3 Füllgefäße abwechselnd unter Druck oder Saugwrkg. stehen, so daß diese period. Veränderungen durch Anschluß an eine (oder zwei?) Absorptionspipetten (über eine Bürette), mithin das Füllen u. Entleeren eines automat. Gasanalysators nach Orsat, bequem durchzuführen sind. Es können 2, 3 oder mehr Gasanalysen gleichzeitig durchgeführt werden. Ausführliche Beschreibung des App. u. 2 Skizzen sind beigefügt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 1018—19. Aug. 1947. Wiss. Forschungsinst. organ. Halbprodd. u. Farbstoffe.) v. Wilpert. 5086

N. M. Tomsson und **Je. K. Ugrjumowa-Ssaposhnikowa**, *Zur Methodik der Untersuchung der Verunreinigung der atmosphärischen Luft.* Die von Vff. entwickelten App. beruhen auf der Sedimentations- u. Aspirationsmethode. Der Elektroaspirator wurde mit einem Akkumulator betrieben. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 6. 1—4. 1947.) Trofimow. 5088

A. I. Krupkin und **D. G. Derewjanko**, *Tragbarer Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft.* Man läßt erst die zu analysierende Luftprobe durch den App. laufen, sodann wird die CO_2 absorbiert. u. ein Manometer mißt die entstandene Druckdifferenz u. zeigt sie direkt in Vol.-% CO_2 an. Der App. ist in einem bequem tragbaren Kasten angebracht. Temp.-Differenzen (zwischen Messung u. Eichung) von 10—15° können einen Fehler von 0,05—0,1% CO_2, Druckdifferenzen zwischen 720 u. 800 mm einen solchen von ±0,16% CO_2 bei 3% Gesamtgeh. CO_2 mit sich bringen. Ausgleichstabellen oder besondere Multiplikatoren würden diesen Fehlerbetrag leicht beseitigen. Probeanalysen bei 3 App.-Ausfertigungen zeigen gute Übereinstimmung. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 1019—21. Aug. 1947. Allunions Wiss. Forschungsinst. des Arbeitsschutzes WZSsPSs.) v. Wilpert. 5088

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Ss. Ss. Schraibman, unter Mitarbeit von **A. A. Furman**, **I. N. Beloglasow**, **N. A. Berlin** und **A. I. Koslowa**, *Colorimetrische Bestimmung des Magnesiums mit Titangelb.* Das von Kolthoff 1927 vorgeschlagene, von Ecgrive 1929, Becka 1931 weiter angewandte Bestimmungsverf. wird auf seine Verwendbarkeit geprüft u. zur colorimetr. Best. in folgender Form empfohlen. Die Mg-Lsg. (1—10 mg Mg/l) wird von den Schwermetallen befreit, auch von Fe u. Al (falls in größeren Mengen vorhanden); es wird abfiltriert, schwach angesäuert, 2 ccm in ein Probierglas gebracht, 2 ccm NaCl (300 g/l) zugesetzt, sodann mit W. auf 9 ccm aufgefüllt u. 0,2 ccm 0,1%ig. Titangelblsg. zugefügt, gemischt, 1 ccm 2 n NaOH zugegeben u. nach dem Ummischen mit einer Skala (0,2 bis 2,0 ccm einer 10-mg-Mg/l-Lsg.) verglichen. Bei einem Ca–Sr–Ba-Geh. ab 50 : 1 (Mg) wird $Mg(OH)_2$ erst mit sd. NaOH (0,2—0,3 g/l) ausgefällt, $Mg(OH)_2$ nach 30—40 Min. abfiltriert u. in heißer 0,1 n H_2SO_4 gelöst u. neutralisiert. Bei Analyse von Reagenzien mit 0,001% Mg u. weniger muß $Mg(OH)_2$ auf die gleiche Art gefällt u. in H_2SO_4 gelöst werden. Ist in der Prüflsg. bereits NaCl enthalten, so wird nur so viel zugesetzt, daß die Konz. bei der Colorimetrierung 60 ± 5 g/l NaCl beträgt. Sind andere konz. Salze mit Mg gemischt, so wird dieselbe Konz. dieser Salze in die Vergleichsgläschen gegeben, z. B. Ca im Verhältnis 20 bis 200 : 1 Mg. Bei vorhandener Skala dauert die ganze Best. nur 3—5 Minuten. Maximale Mengen Beimengungen je Probierglas: Fe^{III} 0,1 mg, Fe^{II} 0,01, Al 0,02 mg. K, Na, Li stören nicht, den stärksten Einfl. zeigen Al, Cd, Co, Ni, Zn, Sn, Cu, As, Hg. ClO' kann durch Ansäuern u. 5—6 Min. Kochen zers. werden oder durch $Na_2S_2O_3$, dessen Überschuß stört, oder durch H_2O_2 (davon stört ein Überschuß über 3 g/l). 0,3—0,5 g $CaCO_3$/l stören, daher soll die 2 n NaOH nicht über 0,06 n Na_2CO_3 enthalten. Die Zugabefolge der Reagenzien ist einzuhalten, sonst Fehlergebnisse. Meßtemp. 18—20°, ihr Steigen zeigt mehr Mg an. Die Farbe der Skala hält sich 2 bis $2^1/_2$ Stdn., kann jedoch durch Schütteln regeneriert werden, nach 5—6 Tagen sind 10% Farbverlust bei häufigem Umschütteln zu verzeichnen. Licht u. Luft beeinflussen die Rk. nicht, wohl aber bewirken Stärke-, Agar- u. NH_2OH-Zusatz ein wenig Komplikationen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 930—34. Aug. 1947.) v. Wilpert. 5110

E. Abrahamczik, *Colorimetrische Bestimmung von Magnesium mittels Titangelb unter Entfernung störender Elemente wie Eisen, Aluminium und Mangan durch Ausschüttelung mit Acetylaceton.* Zur Abtrennung störender Metalle aus den zur Mg-Best. hergestellten Lsgg. werden diese mit $NaHCO_3$ alkal. gemacht u. mit einer Lsg. von Acetylaceton in CCl_4 in einem Schütteltrichter mit zylindr. Form ausgeschüttelt. Feste Ausscheidungen

sollen in der wss. Lsg. bleiben. Man schüttelt darauf mit CCl_4 allein, säuert schwach an (CO_2-Entw.!) u. zieht die Hauptmenge des in die wss. Lsg. gegangenen Acetylacetons aus, dessen Rest mit Br-Wasser unschädlich gemacht wird. Den Br-Überschuß bindet man mit Sulfit. Zur photometr. Mg-Best. wird die schwach saure Lsg. in einem 50-cm³-Meßkolben mit 5 cm³ Stärkelsg. (1%), 2 cm³ $CaCl_2$-Lsg. (2%), 0,5 cm³ wss. Titangelb (Merck)- oder Oxydiamingelb (I. G.)-Lsg. (0,05%) u. 4 cm³ NaOH (8%) versetzt u. aufgefüllt. Die auftretende Färbung ist 1 Tag haltbar u. wird unter Verwendung des Filters S 53 im Pulfrich-Photometer gemessen. Zur Eichung der Extinktionswerte stellt man unter den gleichen Bedingungen Lsgg. bekannten Mg-Gehaltes her. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta. 33. 209—16. 19/7. 1947. Ludwigshafen a. Rh., Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, Analyt. Labor. Oppau.) Wesly. 5100

G. Charlot, *Über einige Reagenzien der Ionen der Aluminiumgruppe.* Es werden eine Anzahl von Reagenzien, die seit dem 1. u. 2. Bericht der internationalen Kommission für neue analyt. Rkk. u. Reagenzien für Al, Be, Ti, Zr, Ga, In, Sc, Y, die seltenen Erden u. Tl vorgeschlagen wurden, untersucht u. es wird versucht, die Spezifität einzelner Rkk. für die zu prüfenden Ionen zu erhöhen. Für den Nachweis von Zr eignet sich am besten Hämatoxylin u. Morin, für Ti Resoflavin, für Be Chinizarin oder Amino-4-oxyanthrachinon. Als empfindlichste Nachweisrk. für Al schlägt Vf. die mit Chromblau vor, die aber durch die Anwesenheit von Ga u. anderen farbigen oder oxydierenden Ionen gestört wird. Das Ga wird durch Extraktion seines Oxinates mit Chlf. u. die anderen störenden Ionen durch Extraktion der Cupferronate mit Äthylacetat entfernt. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1. 218—48. Sept. 1947. Paris, École de Physic et de Chim. Ind., Labor. de Chim. Analyt.) Fretzdorff. 5110

S. Lacroix, *Die acidimetrische Bestimmung des Aluminium-Ions.* Die acidimetr. Bestimmungsmeth. des Al-Ions in saurer Lsg. gliedert sich in folgende 2 Operationen: 1. Best. der freien Säure u. 2. Best. des gesamten Säuregeh. (freie Säure + der durch Al gebundenen). Zur Best. des Geh. an freier Säure werden die Al-Ionen durch Zugabe von Oxalsäure oder F-Ionen komplex gebunden u. nach kurzem Aufkochen u. Abkühlen in Ggw. von Bromthymol mit n/10 NaOH bis zum p_H 7,1 titriert. Durch die komplexe Bindung der Al-Ionen verlangsamt sich die Ausfällung des $Al(OH)_3$, u. infolgedessen ist die Beendigung der Titration sehr deutlich zu erkennen. Zur Best. des Gesamtsäuregeh. gibt man zu der Al-Salz-Lsg. in der Wärme einen bestimmten Überschuß an n/10NaOH, um durch etwa sich bildende Adsorptionsverbb. hervorgerufene Fehler zu vermeiden, u. titriert den Überschuß mit n/10HCl in Ggw. von Bromthymol bis p_H 7,0 zurück. Fe-Ionen stören diese Rk. nicht, uur muß zur Best. der freien Säure der beim Fe stabilere F-Komplex benutzt werden. Ebensowenig stören Ca, Mg u. Sulfationen. Dagegen wird diese Rk. durch NH_4-Ionen u. die Ionen solcher Metalle gestört, deren Hydroxyde gleichzeitig mit $Al(OH)_3$ ausfallen wie Ti, Cr u. V. Desgleichen stören solche Ionen, die mit dem Al weniger ionisierte oder weniger lösl. Verbb. als das $Al(OH)_3$ geben (Tartrate, Citrate, Oxalate, Phosphate, Arsenate u. Fluoride). (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1. 3—12. Jan. 1947. Paris, École de Phys. et de Chim., Labor. de chim. analyt.) Fretzdorff. 5110

H. N. Wilson, *Eine neue Methode für die direkte Fällung von Aluminium in Gegenwart von Eisen.* Es wird gezeigt, daß Al als Benzoat aus Lsgg., die bis zu 1 g Fe enthalten, in Anwesenheit von Thioglykolsäure, die das Fe red. u. einen lösl. Komplex mit Ferroionen bildet, niedergeschlagen werden kann. Sehr große Mengen von Salzen, wie z. B. NH_4-Chlorid, -Sulfat u. -Perchlorat u. NaCl, stören nicht, ebensowenig andere zweiwertige Metalle. Molybdate u. Wolframate haben keine Wrkg., aber Cr, V u. Ti stören. Dies beschränkt die direkte Anwendbarkeit der Meth. in der metallurg. Analyse, aber in vielen Fällen wird diese rasche u. vollständige Trennung viel Nutzen bringen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1. 330—36. Nov. 1947. Billingham Div., England, Imperial Chem. Ind. Ltd., Analyt. Laborr.) Schöne. 5110

A. D. Majanz, unter Mitarbeit von **Je. I. Batschurina,** *Bestimmung des freien Metalls in Schlacken beim Schmelzen von Aluminiumabfällen.* Beschreibung zweier Verff. der *Al-Best.* in Schlacken. Die Schlacke wird nach dem 1. Verf. grob auf 10 cm große Stücke zerkleinert, gemahlen u. gesiebt (1,5 mm). Die obere Fraktion wird nochmals gemahlen u. gesiebt u. besteht dann prakt. nur aus Metallkörnern (Reguli). Die untere Fraktion wird mittels Scheibenzerreiber in eine Metallfraktion +38 Maschen u. Rest −38 Maschen geteilt u. in letzterem mittels Magnet, Eisenalaun + H_2SO_4 u. $KMnO_4$ das *Fe* u. $Fe^{\cdot\cdot}$ bestimmt. Trotz der mühsamen Arbeit ist das Verf. wenig genau, bes. wenn die Schlacke nicht genügend rasch vor dem Absitzen des Metalls zur Probeentnahme bearbeitet wird. Daher ist das 2. Verf. zu Massenanalysen geeigneter: Es wird frisches Flußmittel zur Schlackenprobe zugesetzt, nochmals umgeschmolzen u.

sorgfältig abgeschöpft. Das Gewicht des Barrens ergibt mit 2% Fehler den Metallgeh. der Schlacke. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 619—20. Mai 1947. Moskau, Fabrik für Buntmetallbearbeitung.) v. Wilpert. 5110

P. Urech, *Besonders reines Aluminium. Analyse durch photoelektrisch-colorimetrische Methoden.* Es wird eine Meth. beschrieben zur photoelektr.-colorimetr. Best. von Si, Fe u. Cu in 99,99%ig. Al. Das zu untersuchende Al (5 g) wird in gleichen Teilen 6nHCl u. 6nHNO_3 gelöst, die Lsg. zum Teil eingedampft u. auf 250 ccm aufgefüllt. Zur Best. von Si wird ein aliquoter Teil mit 5%ig. Ammoniummolybdatlsg. (p_H 1,1 ± 0,2) versetzt, auf 100 ccm aufgefüllt u. die Lichtabsorption photoelektr. gemessen. Der Prozentgeh. Si wird hierauf durch Vgl. mit einer zuvor hergestellten Standardskala bestimmt. Analog wird Fe in einer zweiten Probe mit einer 30%ig. K-Thiocyanat-Lsg. versetzt, die Lsg. colorimetriert u. der Fe-Geh. aus einer zuvor hergestellten Extinktionstafel abgelesen. Zur Best. von Cu wird die Ausgangslsg. zunächst mit einigen Tropfen Gummi arabicum-Lsg., hierauf zunächst mit 50%ig. Weinsäurelsg. 25%ig. Ammoniak u. nach Abkühlen mit einer 0,1%ig. wss. Lsg. von Na-Diäthyldithiocarbamat versetzt. Colorimetrierung wie oben. (Metal Ind. [London] **70**. 303 bis 304. 2/5. 1947.) Gottfried. 5110

S. Lacroix, *Eigenschaften der Oxinate des Aluminiums, Galliums und Indiums. Trennung des Galliums durch Extraktion mit Chloroform.* Vf. untersucht die Löslichkeit von Oxin und die der Oxinate von Al, Ga u. In in W. in Abhängigkeit vom p_H u. desgleichen ihre Löslichkeiten in Chloroform. Es werden außerdem ihre Verteilungskurven u. Verteilungskoeff. zwischen W. u. Chlf. ebenfalls als Funktion des p_H gegeben u. auf Grund dieser Unterss. acidimetr. Bestimmungen der drei Ionen Al^{3+}, Ga^{3+} u. In^{3+} beschrieben. Das Ga läßt sich durch Extraktion mit Chlf. bei p_H 2 vom Al trennen, noch bei Anwesenheit von 1 Teil Ga neben 10^4 Teilen Al. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] **1**. 260—90. Sept. 1947. Paris, École de Physic et de Chim. Ind., Labor. de Chim. analyt.) Fretzdorff. 5110

H. Wachsmuth, *Eine sehr empfindliche Reaktion: Nachweis des Thalliums und der Alkaloide.* Bei Zugabe von J-KJ-Lsg. u. dann von einigen Tropfen einer Alkaloidsalzlsg. zu einer verd. Tl-Salz-Lsg. bildet sich ein Nd., der oft krystallin ist oder aus alkohol. oder aceton. Lsg. kryst. erhalten werden kann. Diese Rk. beruht auf der Bldg. von Jodothallaten der Zus. $TlJ_3 \cdot AHJ$ (A = 1 Mol. Alkaloid), wie durch Analyse der krystallinen Ndd. mit Cocain, Strychnin, Codein, Pilocarpin u. Atropin nachgewiesen wurde. Bei Verwendung einer Cocainchlorhydratlsg. gelingt der Nachw. des Tl bis zur Verdünnung 10^{-6}, bei Jodüberschuß sogar bis zu $1{,}7 \cdot 10^{-7}$. Andererseits beträgt, die Empfindlichkeit des J-KJ-Tl-Reagens (1 ccm Lsg. mit 0,45% J u. 0,83% KJ + 0,6 bis 0,7 ccm Lsg. mit 0,2% Tl_2SO_4 für je 10 ccm zu prüfender Lsg.) für Strychnin $4 \cdot 10^{-7}$, für Cocain $5 \cdot 10^{-7}$, für Brucin $1{,}4 \cdot 10^{-6}$. Ferner gab das Reagens Ndd. mit Aconitin, Cholin, Morphin, Papaverin, Chinin, Spartein u. a., sowie mit den Pseudobasen Antipyrin, Novocain, Pyramidon u. Urotropin, nicht aber mit Coffein. Aus den Ndd. werden die Alkaloide leicht zurückgewonnen durch Spaltung mit alkohol. Alkalilauge u. Extrahieren mit einem geeigneten Lösungsmittel. (Chim. analytique [4] **29**. 276—78. Dez. 1947.) Metzener. 5110

G. Beck, *Nachweis von Scandium, Seltenen Erden, Zirkonium und Thorium mit Murexid.* Vf. beschreibt die Rkk. des Sc, der Seltenen Erden (I), des Zr u. des Th mit Murexid. Gibt man Lsgg. von Salzen dieser Metalle (Chloride, Nitrate u. außer bei Zr u. Th auch die Sulfate) zu einer Lsg. von Murexid, so schlägt die Purpurfarbe des Murexids nach gelb um. Eine ähnliche Rk. geben Zn, Cd, Fe^{II}, Ni, Co, Mn u. UO_2, doch lassen sich diese Elemente leicht von den erstgenannten abtrennen. Zur Unterscheidung des Sc von den I benutzt Vf. dessen Verh. gegen Nitrilotriessigsäure, die das Sc als einziges aus dem Murexidkomplex herauszuholen vermag, die gelbe Farbe schlägt nach violett um. Al u. Be stören die Murexidrk. nicht, dagegen stört die Anwesenheit von Oxalat u. Tartrat in begrenztem Maße. Die Erfassungsgrenze beträgt für Ceriterden 20 γ/ccm, für Th 30 γ/ccm u. für Zr 75 γ/ccm. Außerdem wird eine Titrationsmeth. des Sc mit Murexid u. Nitrilotriacetat beschrieben. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] **1**. 69—71. Jan. 1947. Bern, Univ., Med.-chem. Inst.)
Fretzdorff. 5110

Sch. T. Talipow und **S. T. Ssofeikowa,** *Die Trennung des Titans von Aluminium und Eisen mittels Fluoriden.* Für die Best. u. Trennung des *Ti* von Al u. Fe wird ein Verf. vorgeschlagen, das auf der größeren Löslichkeit von Na_2TiF_6 im Vgl. zu Na_3AlF_6 u. Na_3FeF_6 beruht. Die in der Durchführung schnelle Meth. unterscheidet sich hinsichtlich der Bestimmungsgenauigkeit nicht von den bisher üblichen Verfahren. Vff. bringen den Nachw. der Möglichkeit einer Gewichtsbest. von *Al* bei Anwesenheit von Ti u. die

Verwendung der Meth. von THORNTON zur Best. von Ti bei Anwesenheit von Fe. Es wird eine Meth. zur Best. von Ti in Legierungen u. Mineralien angegeben. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 816—19. Juli 1947. Mittelasiat. Staatsuniv. der UdSSR). HOCHSTEIN. 5110

J. Gillis, J. Hoste und **A. Claeys**, *Ein spezifisches Reagens auf Germanium: Phenylfluoron.* Als Reagens für den Ge-Nachw. hat sich im Verlauf von Unterss. das Phenylfluoron (9-Phenyl-2.3.7-trioxy-6-fluoron) erwiesen. Man bringt einen Tropfen einer 0,05%ig. Lsg. des Phenylfluorons in 94%ig. A., die mit einigen Tropfen 6nHCl angesäuert ist, auf einen Streifen Filtrierpapier (S u. S n° 589). Auf den dabei entstehenden gelben Fleck gibt man, nachdem der A. verdunstet ist, 1 Tropfen der zu untersuchenden, stark angesäuerten Lsg. u. behandelt noch mit 2—3 Tropfen 6nHNO_3. Bei Anwesenheit von Ge^{4+} bildet sich ein intensiv rosa Fleck. Stark oxydierende Ionen wie Ge^{4+}, W^{6+} u. Mn^{7+} stören die Rk. u. müssen entfernt werden. Andere Ionen, auch die der in Alkalisulfid lösl. Sulfide stören nicht. Empfindlichkeitsgrenze: $10^{-5,5}$ mol. *Darst. des Phenylfluorons:* 5 g Triacetyloxyhydrochinon löst man auf dem Wasserbad in 30 cm^3 W., 30 cm^3 A., 94%ig. u. 4 cm^3 konz. H_2SO_4, fügt 5 g Benzaldehyd hinzu u. läßt 8 Tage bei Zimmertemp. stehen. Es bilden sich ein Nd. von gelbem Phenylfluoronsulfat, dieser wird abgesaugt u. in W. gegeben, wobei sich infolge hydrolytischer Spaltung freies Phenylfluoron bildet. Dieses wird abgesaugt u. 2mal mit A. gewaschen. Ausbeute: 1 g. Die auf diese Weise hergestellte Substanz ist ohne weitere Reinigung für die obige Nachweisrk. zu verwenden. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] **1**. 302—08. Sept. 1947. Gand, Univ., Labor. de Chim. analyt.) FRETZDORFF. 5110

F. L. Jameson, *Blei in Zinklegierungen.* Zur Best. von Pb in Zn-Legierungen wird die Probe zunächst vorsichtig mit konz. HCl versetzt, nach Aufhören der Rk. die gleiche Menge heißes W. zugegeben u. abfiltriert. Der Filterrückstand wird in ein Becherglas überführt, durch genügend HCl in Lsg. gebracht, fast zur Trockne verdampft u. mit konz. H_2SO_4 versetzt; hierauf wird bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen erhitzt, nach Abkühlen mit W. versetzt u. das $PbSO_4$ abfiltriert. Der Nd. wird in NH_4-Acetat gelöst u. das Pb als Chromat gefällt. Die Pb-Chromat-Lsg. wird nach Zugabe von KJ u. etwas Stärkelsg. mit Na-Thiosulfat titriert. (Metal Ind. [London] **70**. 272. 18/4. 1947.) GOTTFRIED. 5110

M. A. Popow, *Über den qualitativen Nachweis des Vanadiums.* Die *Benzidin–Anilin*-Rk. des V wird empfindlicher gestaltet u. *α-Naphthylamin* als neues Reagens auf V^V empfohlen. Im einzelnen: 1. Man trägt 0,01—0,02 ccm 2,5%ig. *Benzidin*lsg. (in 40%ig. Essigsäure) auf Filtrierpapier auf, dann 0,005—0,01 ccm Prüflsg., sodann in die Mitte des Flecks 0,005—0,01 ccm *Anilin*lsg. (1 : 1 in konz. HCl) u. nochmals 0,01 ccm Prüflsg. darauf. Der gelbgrüne Fleck wird mit 0,02—0,03 ccm W. gewaschen, leicht getrocknet u. mit 10%ig. NH_3 befeuchtet: bei V-Ggw. blauviolette Färbung. Empfindlichkeit in dieser Ausführung: 0,5 γ V bei 1 : 35 000 minimaler Konzentration. 2. Man trägt 0,02—0,03 ccm einer 1%ig. A.-Lsg. von *α-Naphthylamin* auf Filtrierpapier auf, dann mittels dünner Capillare die Prüflsg. (frei von Cr^{VI} u. Mn^{VII}; Fe^{III} kann durch H_3PO_4 ohne Einbuße an Empfindlichkeit gebunden werden). Blau- oder dunkelvioletter Ring oder Fleck zeigt bis 2 γ V (minimale Konz. 1 : 25000) an. HNO_3 stört nicht, wohl aber NO_2', ClO', ClO_2', Cr_2O_7'', MnO_4', Fe^{III}, Te^{III}, $Ag^{\cdot}$, $Au^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, PbO_2 u. a., deren Oxydopotential über +0,25 [V] liegt. Cr_2O_7 u. MnO_4 können leicht durch Kochen mit HCl red. werden, das red. V muß man wieder mit HNO_3 oxydieren, wobei Cr u. Mn nicht oxydieren. NO_2, ClO, ClO_2 werden durch zweimaliges Abdampfen mit HNO_3 entfernt. Hg^{II} gibt eine schwachgelbe Färbung, die kleine V-Mengen verdecken kann. Fe^{III} wird durch H_3PO_4 zu einem Komplex gebunden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 680—82. Juni 1947. Westsibir. Geolog. Verwaltung; chem.-analyt. Zentrallabor.) v. WILPERT. 5110

R. W. Woronzow, *Photocolorimetrisches Ferrocyanidverfahren zur Vanadiumbestimmung.* Beschreibung einer neuen Ferrocyanidmeth. zur photocolorimetr. *V*-Best. in reinen Salzen u. in Cr–Ni–V-Stählen. Bei der Unters. der Materialien, die keine Trennung des V von anderen Metallen erfordern u. die keine Bestandteile enthalten, die mit Ferri- u. Ferrocyaniden reagieren, kann das V-Bestimmungsverf. bei V-Gehh. von 0,001% an verwendet werden. Das Verf. ergab gute Resultate für Stahlproben, die zwischen 0,05 u. 2,26% V enthielten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 1155—57. Okt. 1947. Ural-Inst. für Schwarzmetalle.) HOCHSTEIN. 5110

Lucien Ducret, *Schnelle Bestimmung von Chrom und Vanadin.* Das Prinzip der Meth. beruht darauf, daß man zunächst die Summe Cr + V durch direkte Titration mit $FeSO_4$ in 2—3nH_2SO_4 in Ggw. von sulfoniertem Diphenylamin als Redoxindicator

bestimmt u. anschließend das V mit $KMnO_4$ im Überschuß wieder oxydiert und nach Zerstörung des überschüssigen $KMnO_4$ mit Natriumazid erneut in Ggw. desselben Indikators u. H_3PO_4 mit $FeSO_4$ titriert. Ausführung: Zu 25—30 cm³ der Salzlsg. (ca. 10^{-2}—10^{-1}n in bezug auf Cr u. V) gibt man H_2SO_4 (Endkonz. der H_2SO_4 ca. 2—3n), 5 cm³ Phosphorsäure (85%ig.) u. 4—5 Tropfen Indikatorlsg. u. titriert mit n/10 $FeSO_4$ in 1nH_2SO_4 bis zur Entfärbung. Zur Best. des V oxydiert man bei etwa 25° mit n/10 $KMnO_4$-Lsg., die man in Portionen von 1 cm³ bis zur bleibenden Rosafärbung hinzugibt u. zerstört anschließend den Überschuß an $KMnO_4$ mit 1%ig. Natriumazidlösung. Nach erneutem Hinzufügen von 5 cm³ Phosphorsäure, 20 cm³ H_2SO_4 u. 3—4 Tropfen Indikatorlsg. wird sofort mit $FeSO_4$ bis zur Entfärbung titriert. Der Geh. an Cr ergibt sich aus der Differenz. Genauigkeit der Meth. etwa 0,2%. — Indikatorlsg.: 0,3%ig. wss. Lsg. des Ba-Salzes des sulfonierten Diphenylamins, (Analytica chim. Acta [Amsterdam] **1**. 135—39. März 1947. Paris, Écolede Physic et de Chim. Ind.) Fretzdorff. 5110

Paul E. Wenger, D. Monnier und **Y. Rusconi**, *Beitrag zum Studium einer anorganischen halbquantitativen Analysenmethode: Analyse des Chroms und Nickels.* Die Schnellmeth. beruht auf der Wahrnehmbarkeitsgrenze mit fortschreitender Verdünnung nach der Tüpfelmethode. Die Cr-Best. erfolgt als Chromat durch Guajakharz (blauer Nd.), Strychnin (rosa Färbung) u. Diphenylcarbazid (Violettfärbung); Ni wird durch Cyclohexandiondioxim (rosa Nd.), Rubeausäure (Blaufärbung) u. Diammoniumtetrathiocyanatomercurat (grünlicher Nd.) bestimmt. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] **1**. 190—200. Juni 1947. Genf, Univ., Analyt. Labor.) Ensslin. 5110

F. Feigl und **I. D. Raacke**, *Die Maskierung der Fällungsreaktionen von Molybdat-, Wolframat- und Vanadationen durch Wasserstoffperoxyd.* Mit Rücksicht auf die leichte Bldg. von Peroxyverbb. des Mo, W u. V untersuchen Vff. die Möglichkeit einer Maskierung durch H_2O_2 von Fällungsrkk. der Molybdän-, Wolfram- u. Vanadinsäure, sowie auch gewisser Heteropolysäuren des Mo u. W. — Es wird festgestellt, daß alle bekannten Fällungsrkk. des MoO_4^{2-}-Ions ausbleiben. Zahlreiche Fällungsrkk. des WO_4^{2-}-Ions werden gleichfalls maskiert, doch bestehen einige Ausnahmen. Bei gewissen Fällungsrkk. der Vanadate mit organ. Basen konnte eine Maskierung festgestellt werden, doch scheinen sich in anderen Fällen unlösl. Pervanadate abzuscheiden. Die Unterschiede im Verh. von V einerseits u. Mo u. W andererseits wird auf die verschied. Konst. der betreffenden Perverbb. zurückgeführt. — Es wird festgestellt, daß im Gegensatz zu allen anderen n. Molybdaten das Bleimolybdat vollständig unlösl. in essigsaurem H_2O_2 ist. Ein Erklärungsversuch für diese Anomalie wird gegeben. — Betreffs der Fällungsrkk. der Heteropolysäuren des Mo u. W wurde festgestellt, daß eine Maskierung nur bei der Phosphormolybdänsäure ($H_3PO_4 \cdot 12\ MoO_3$) eintritt. Die einmal gefällten Salze dieser Säure verhalten sich jedoch wie das $PbMoO_4$. Die Fällungsrkk. der der Phosphormolybdänsäure analog konstituierten Phosphorwolfram-, Silicomolybdän- u. Silicowolframsäure scheinen durch H_2O_2 nicht maskierbar zu sein. — Auf die analyt. Bedeutung der H_2O_2-Maskierung wird verwiesen, u. Beispiele für eine Verwertung werden angegeben. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] **1**. 317—25. Nov. 1947. Rio de Janeiro, Ministerio da Agric., Labor. da Produçao Mineral.) Schöne. 5110

W. W. Fomin, W. W. Schaljagin und **W. G. Starosstina**, *Die Ausfällung des Wolframat-Ions mit Sulfamido-2.4-diaminoazobenzol (rotes Streptocid).* Rotes Streptocid in 0,1%ig. wss. Lsg. fällt W aus Na_2WO_4-Lsg. (deren Titer mit Benzidin nach Hillebrand-Lendell oder mit Hg nach Spitzyn 1928 bestimmt wurde) quantitativ aus, bes. aus salpetersaurer Lösung. Alkalität stört die Fällung. Mo wird auch gefällt, jedoch nicht quantitativ, auch hier vermindert Erhöhung der Alkalität die Ausscheidung. Eine Trennung beider ist nicht möglich, der W-Nd. ist mit Mo verunreinigt. Verglühen des Nd. bei 400—450° ergibt WO_3 u. MoO_3. — Der Titer der Versuchslsg. von Na_2MoO_4 wurde mit Pb-Acetat (Dymow 1944), der Geh. an Mo im Nd. qualitativ mit K-Äthylxanthogenat bestimmt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 679—80. Juni 1947. Inst. der geolog. Wiss. der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Staatl. Inst. der seltenen Metalle.) v. Wilpert. 5110

J. Gillis und **J. Eeckhout**, *Quantitative spektrochemische Stahlanalyse.* Es werden Arbeitsverff. für die spektrograph. Analyse von Eisen u. Stahl unter Benutzung von Legg. beschrieben. Diese bieten den Vorteil, daß man einheitlichere Durchschnittsproben als mit festen Elektroden erhält u. daß man die verschiedenartigsten Prodd., sowohl dem Schmelzfluß entnommene Betriebsproben wie fertige Formstücke, unter den gleichen Bedingungen untersucht. Zu den benutzten Spektrallinien werden Standardtabellen mitgeteilt für die Best. des Geh. an Ni, Mn, Cr, Co, Ti, Al, Mo, V, Zr, As, Cu, Nb u. Ta in reinem Eisen oder C-Stahl. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] **1**. 377—89. Dez. 1947. Gent, Univ., Labor. für analyt. Chem.) Metzener. 5110

H. T. Shirley, E. Elliot und **Joyce Meeds,** *Spektrographische Analyse von niedriglegiertem Stahl. Eine statistische Untersuchung über die Fehlerquellen.* Eine eingehende Unters. über die durch Spektralanalyse unter verschied. Arbeitsbedingungen erhaltenen Ergebnisse wird an einem Stahl mit 0,3(%) C, 0,25 Si, 0,58 Mn, 0,77 Cr, 2,75 Ni u. 0,5 Mo durchgeführt, die verschied. Fehlerquellen werden aufgezeigt u. Verbesserungsvorschläge hinsichtlich der Elektrodenausbldg., der Kleinplatten-Veränderlichkeit u. der Mikrophotometrie gemacht. Diskussion. (J. Iron Steel Inst. **157.** 391—409. Nov. 1947. **159.** 172—73. Juni 1948. Sheffield, Brown-Firth Res. Labor.)
HOCHSTEIN. 5110

L. M. Kulberg, *Farbfleckproben für Stähle. Russische mikrochemische Verfahren.* Auf ein durch Feilen oder Schmirgeln glänzend gemachtes Stück Oberfläche (I), das, wenn uneben, mit einem Wachsring umgeben wird, selbst aber wachs- u. fettfrei sein muß, wird das Reagens aufgebracht u. nach passender Zeit mit Filtrierpapier (II) eine Probe entnommen. Die aufgesaugte Fl. wird geprüft durch Aufbringen eines Reagenstropfens auf den trockenen Teil des II-Streifens in 3—4 mm Abstand vom feuchten Teil. — Cr wird nach Behandlung der Metall-I mit HNO_3 durch Na_2O_2 zu CrO_4'' oxydiert u. mit essigsaurer Benzidin(III)-Lsg. geprüft. Um kleine Gehh. zu unterscheiden, nimmt man Lackmuspapier, dessen alkal. Eigenfarbe die III-Blaufärbung bis zu 0,5% Cr maskiert u. zwischen 0,5 u. 1% gerade erkennen läßt, während bei über 1% Cr an der Berührungsstelle sofort ein intensives Blau erscheint. — Mo wird zunächst wie das Cr zu MoO_4'' oxydiert u. dann die Lsg. mit einem Reagenstropfen aus gleichen Raumteilen 10%ig. $SnCl_2$ in 50%ig. HCl u. 20%ig. NH_4CNS-Lsg. mit wenig NaF geprüft, wodurch nach Red. des MoO_4'' der karminrote Komplex $(NH_4)_3Mo(CNS)_6$ entsteht, dessen Farbintensität dem Mo-Geh. des Stahls entspricht. — Auf Al wird in der wie für den Cr-Nachw. bereiteten Lsg. geprüft mit einer 0,3% g. Lsg. von Aluminon (aurintricarbonsaures NH_4) in 20%ig. Essigsäure. Fe gibt damit einen violetten Lack, der durch Br-Dampf zerstört wird, wonach durch NH_3-Dampf der nicht zerstörte rote Al-Lack sichtbar wird. — Für Ni wird eine Abänderung der Dimethylglyoxim (IV)-Rk. gebraucht. Um sie auf Ni-Gehh. über 0,5% zu beschränken, wird ein II erst mit 0,1%ig. wss. Malachitgrünlsg. getränkt u. getrocknet u. dann mit 1%ig. alkohol. IV-Lsg. behandelt. Nach Rk. der I mit HNO_3 wird die Hauptmenge des Fe mit einigen Tropfen einer an Na-Pyrophosphat u. Na-K-Tartrat gesätt Lsg. gefällt. Das II mit der aufgesaugten Lsg. wird bis zur Rötung über NH_3-Dampf gehalten, dann, um die durch Fe-Reste verursachte Farbe zu zerstören, 30—40 Sek. lang über Br-Dampf, schließlich mit 10% g. NH_3 befeuchtet. Eine gelbe Farbe maskiert die Ni-Färbung bis zu 0,5%; sie erscheint zwischen 0,5 u. 1% als rosa, über 1% als rot. — Zur Prüfung auf V wird die I wie im Falle des Ni behandelt u. zu der mit Pyrophosphattartrat gepufferten Lsg. werden noch einige Körnchen Soda gegeben, um das p_H über 8 zu bringen. Mit 1%ig. $KBrO_3$-Lsg. getränktes, dann getrocknetes II wird eingetaucht u. ein Tropfen III-Lsg. wie für den Cr-Nachw. neben den mit der Prüflsg. befeuchteten Teil gesetzt. In der Berührungszone bildet sich eine tiefblau-grüne Färbung, deren Entw. unter 0,2% V $^1/_2$—1 Min. Zeit erfordert. — Zur Prüfung auf W dient eine neue Farbrk. mit Überwolframsäure. Die Metall-I wird mit einer Mischung gleicher Raumteile 30%ig. H_2SO_4 u. HNO_3 behandelt, danach Na_2O_2 in großem Überschuß zugegeben, der nach der Rk. mit 10%ig. NH_3 beseitigt wird. Der Fe-Perwolframat enthaltende Nd. wird mit gefaltetem II entnommen, u. auf die Mitte des entfalteten II neben die Spitze des Nd. werden einige Tropfen frisch bereiteter 1% g. III-Lsg. in Eisessig gegeben, wonach sich eine orangerote Braunfärbung entwickelt. Durch Behandlung des Flecks mit 3%ig. H_2O_2 werden die gleichgefärbten, durch Permolybdän- u. Pervanadinsäure mit III gebildeten Verbb. zerstört, so daß die Farbe geschwächt werden kann, aber bei 5 u. mehr % W-Geh. bestehen bleibt. — Zur Unterscheidung von C-Stählen u. Si-Mn-Stählen wird die I mit konz. HNO_3 passiviert, mit II trocken gewischt u. dann ein Tropfen 10% g. $AgNO_3$-Lsg. zugegeben. Liegt ein Si-Mn-Stahl vor, so füllt sich der ganze Tropfen schnell mit Ag-Krystallen, während solche im Falle eines C-Stahls langsam von verschied. Stellen aus wachsen. Bei Zugabe von trockenem $(NH_4)_2S_2O_8$ erscheint eine rosa Farbe im Falle eines C-Stahls, ein goldener Glanz wie bei PbJ_2-Krystallen in dem eines Si-Mn-Stahls. (Iron and Steel **20.** 319—20. Juni 1947.)
METZENER. 5110

A. N. Morosow, *Bestimmung von Wasserstoff im Stahl.* Vf. weist auf die Vorzüge u. Nachteile des an sich bekannten Heißextraktionsverf. mit Orsatanalysator (Best. des H_2 aus geschmolzenem Fe) u. des Verf. nach NEWELL (Best. des H_2 aus festen Proben bei 600°) hin u. gibt Verbesserungsvorschläge für die App., bes. für die Gasabsaugung durch ein Vakuum oder eine mit inertem Gas gefüllte Pipette an. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13.** 1485—87. Dez. 1947. Leningrader Polytechn. Inst.)
HOCHSTEIN. 5110

W. Ja. Dubowoi und **W. A. Romanow**, *Vorrichtung für eine Schnellanalyse von Wasserstoff im Stahl.* Die von Vff. angegebene Vorr. zum Absaugen von aus erhitztem *Stahl* freiwerdenden Gasen setzt sich aus drei Teilen, einem Reaktionsteil, einem analyt. Teil u. einer Hilfsvorr. zusammen. Der Reaktionsteil besteht im wesentlichen aus einem Absaugeröhrchen aus Quarzglas von 20 mm Durchmesser u. 400 mm Länge, das in den Ofen eingebracht werden kann, sowie aus einem Thermoelement zur Temperaturüberwachung. Der analyt. Teil enthält ein Meßrohr, ein Barometerrohr, einen Zwischenballon aus Glas u. ein Gassammelgefäß aus Glas. Die Hilfsvorr. trägt eine 800—900 ccm Hg fassende, beweglich angebrachte Glasbirne, die durch eine Gummischlange mit dem analyt. Teil verbunden ist. Die Gasabsaugung erfolgt durch ein durch Senken des Hg-Gefäßes erzeugtes Vakuum. Das abgesaugte Gas wird gemessen u. nach Überleitung in einen Orsatapp. analyt. bestimmt. Die gesamte Vorr. ist tragbar angeordnet. H_2-Bestimmungen von verschied. Stählen ergaben Gehh. von 0,00004 bis 0,00152%. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 883—84. Juli 1947. Moskau, Stahlinst. Stalin.) Hochstein. 5110

—, *Die Bestimmung von Phosphor in austenitischen Chrom–Nickel-Stählen.* Es wurde ein Verf. zur P-Best. in hochlegierten Stählen, die Ti, V, Ta, Zr, W, As u. Sn enthalten, ausgearbeitet. Die Meth. basiert auf der Zers. von Perchlorsäure, welche bereits früher für unlegierte u. legierte Stähle, die die vorst. Elemente nicht enthalten, empfohlen worden ist. Bei der Durchführung des Verf. ist auf eine hohe HNO_3-Konz. zur Vermeidung der verzögernden Wrkgg. von Ti u. V u. zur Vermeidung der Bldg. von unlösl. Zirkonphosphat zu achten. Die Gewinnung von okkludiertem P ist in Ggw. von W, Ta u. Zr durch Ausscheidung von Magnesiumammoniumphosphat aus ammoniakal. Lsg., unterstützt durch Arsenatzusatz, durchzuführen. Die Trennung von As u. Sn muß durch eine Behandlung mit Bromwasserstoffsäure erfolgen. (J. Iron Steel Inst. **155**. 373—91. März 1947.) Hochstein. 5110

O. I. Nikitina, *Spektrographische Bestimmung von Arsen im Stahl.* Die Verss. zur Ausarbeitung einer Meth. zur spektralanalyt. *As-Best.* im *Stahl* wurden mit einem großen Hilger-Spektrographen durchgeführt. In As-Salzen wurden 2 Liniengruppen nahe den Linien 2098,73 u. 2456,52 Å festgestellt. Die nach Intensität u. Lage geeignetsten Linien für die Analyse war die Linie As I 2349,84 Å, die sich als genügend empfindlich gegenüber der Veränderung der As-Konz. in den in der Praxis vorkommenden Fällen erwies. Als Vergleichslinien für die mengnmäßige Analyse wurde die benachbarte Fe-Linie Fe I 2350,39 Å benutzt. Die Photometrierung der Linien wurde nach der Meth. der photometr. Interpolation ausgeführt. Für die Unters. wurden Proben mit 0,085, 0,13 u. 0,36% As genommen. Als zweite Elektrode wurde ein Kohlestab benutzt. Die Bedingungen für die Aufnahme der Spektrogramme waren: Spaltbreite des Spektrographen 0,02 mm, Elektrodenabstand 2 mm, Stromstärke 10 Amp u. 1 Min. Belichtungszeit. Photographiert wurde auf Diapositivplatten. Auf Grund der Unterss. der Ergebnisse von 20 Spektrogrammen, die auf 3 Platten erhalten waren, wurde eine graph. Darst. zur Best. des As-Geh. gegeben. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 885. Juli 1947. Ukrain. Metallinst.)
Hochstein. 5110

M. M. Schapiro, *Bestimmungsverfahren für Carbide in legierten Stählen.* Die in verschied. Laborr. angewendeten Verff. der quantitativen *Carbidbest.* in Schnelldrehstählen nach ihrer Härtung ergeben unrichtige Resultate, da beim Ausscheidungsvorgang der Carbide ihre Oxydierung u. auf ihnen eine Adsorption von O_2 u. anderen Gasen stattfindet. Das Wesentliche der vom Vf. vorgeschlagenen Analyse besteht in der Ausführung einer Analyse sowohl der Carbide als auch des Elektrolyten, wobei als Ausgangspunkt für die Analyse die Einwaage des Stahls u. nicht die der Carbide dient. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 1425—30. Dez. 1947. Zentralwiss. Untersuchungsinst. für Eisenmetallurgie.) Hochstein. 5110

T. P. Temirenko, *Photoelektrisches Bestimmungsverfahren von Aluminium in Stahl.* Von den Farbrkk. auf *Al* ist jene mit *Aluminon* die verbreitetste. Die Rk. ist jedoch sehr empfindlich gegen kleine Abweichungen von der Vorschrift, daher arbeitet Vf. einen neuen Analysengang aus. 0,1 g *Stahl*einwaage wird in 10 ccm H_2SO_4 im 100-ccm-Erlenmeyer gelöst, $Fe^{\cdot\cdot}$ mit einigen Tropfen HNO_3 oxydiert, mit NH_3 neutralisiert, 1 ccm H_2SO_4 zugefügt, ins Elektrolysengefäß übergeführt, mit Hg-Kathode bei 0,16 Amp/qcm Stromdichte elektrolysiert, bis 1 Tropfen Lsg. keine Rk. mit $K_3Fe(CN)_6$ zeigt. Nach 20—30 Min. wird gewaschen, filtriert, Methylorange u. NH_3 zugesetzt bis zur Farbänderung, auf 250 ccm aufgefüllt, 10 ccm davon im 50-ccm-Kölbchen mit 25 ccm Pufferlsg. u. 1 ccm 0,1%ig. Aluminonlsg. auf 90° erwärmt (5—8 Minuten). Temp. kontrollieren, auf 50 ccm auffüllen u. mit Lichtfilter Nr. III (grün) in Küvette von

15 mm Dicke colorimetrieren. Wichtig sind Erwärmungstemp. u. -dauer. Die Pufferlsg. ist ein Essigsäure-Na-Acetat-Gemisch 1 : 1 (je 0,1n). Vf. benutzte DAWYDOWS photoelektr. Colorimeter. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 621—23. Mai 1947. Wiss.-Forschungs-Röhreninst.) v. WILPERT. 5110

S. Ss. Muchina, *Bestimmung von Blei in Stählen nach dem polarographischen Verfahren.* Es wird gezeigt, daß *Pb* auf dem Vergleichsgrunde von 6nHCl u. 12nH_3PO_4 gut polarographiert werden kann, wie ein Vgl. mit der Mo-Meth. zeigt. 1 g Fe wurde in 20 ccm HCl gelöst u. eine bestimmte Menge $PbCl_2$ zugesetzt. Die Pb-Berechnung erfolgt durch einfachen Vgl. der Wellenhöhen. Beim PO_4-Grund werden 1 ccm 2%ig. NH_2-OH·HCl u. 1,5 ccm H_3PO_4 (1,7) zugesetzt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 620—21. Mai 1947. Allunions-Inst. für Flugzeugmaterialien.)
v. WILPERT. 5110

b) Organische Verbindungen.

Victor Sinn, *Anwendung von Ferrocyankalium als Reduktionsmittel in der Analyse zur Bestimmung des Chlorsättigungsindex nach McIlhiney.* Wenn man im Verf. von MCILHINEY zur Messung der Bromaddition das Brom durch Chlor ersetzt, kann man den Chlorüberschuß u. den gebildeten HCl in einer bekannten Menge Ferrocyankalium(I)-Lsg. bestimmen. In das eisgekühlte Reaktionsgefäß bringt man 20 ccm n/3 I-Lsg., schüttelt heftig u. titriert die gebildete Säure mit n/10 NaOH u. 1 Tropfen Phenolphthalein (II). Dann gibt man 60 ccm W., 10 ccm 20%ig. H_2SO_4 u. 1—2 Tropfen Phenanthrolin zu u. titriert den I-Überschuß mit n/10 $Ce(SO_4)_2$, bis der scharfe Farbumschlag von orange nach gelbgrün eintritt. Da das II mit $Ce(SO_4)_2$ reagiert, ist ein Blindvers. nötig. (Chim. analytique [4] **29**. 84. April 1947. Thann et Mulhouse, Labor. de Recherches des Fabriques de Prod. Chim.) METZENER. 5364

I. I. Strishewski, *Neue Verfahren zur Analyse des Calciumcarbids und Acetylens.* Kurze Beschreibung der seit 1933 veröffentlichten neuen u. verbesserten älteren Analysenverff., Best. der „Litrage" des *Carbids* (aus 1 kg CaC_2 erhaltene Litermenge C_2H_2 bei —20° u. 760 mm), Best. der *P*- u. *S*-Verbb. (PH_3, H_2S), der Luft u. der Feuchtigkeit im *Acetylen.* (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 571—76. Mai 1947. Allunions wiss. Forschungsinst. für autogene Metallbearbeitung.) v. WILPERT. 5400

L. A. Pokrowskaja, *Abänderung des Verfahrens zur Bestimmung der allgemeinen Alkalität in Phenolaten.* In einen trockenen Scheidetrichter wird eine zur vollen Zers. der *Phenolate* genügende Menge nH_2SO_4 getan u. 10 ccm Phenolat zugesetzt. Nach der Zers. werden 50 ccm Benzol zugegeben, leicht geschüttelt u. ein Teil der Säureschicht in ein trocknes Glas abgegossen. Dann wird die Öl-Benzol-Schicht aus dem Trichter entfernt, noch 50 ccm Bzl. (oder Toluol) zugefügt, die abgegossene Säureschicht zugefügt, nochmals extrahiert u. wieder ein Teil der Säureschicht abgegossen. Hiervon werden 25 ccm mit 50—100 ccm W.-Zusatz mit nNaOH in Ggw. von einem Gemisch von 0,5%ig. Methylorange u. Indigocarmin (oder Methylenblau) titriert. Die Abänderung soll mehrere Schwierigkeiten der Best. vermeiden: Bldg. einer schwer sedimentierenden Emulsion, ferner einer verstopfenden Verharzungsschicht, Waschen der Öl-Benzol-Schicht, gelbe Farbe der zu titrierenden Lösung. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 490—91. April 1947. Rutschenkowsker Koks-chem. Fabrik.)
v. WILPERT. 5400

G. Halfter, *Über eine Methode zur Bestimmung von asymmetrischen Trinitroverbindungen im Rohtritol und gereinigten Tritol auf colorimetrischem Wege.* Rohtritol (Rohtrinitrotoluol) enthält ca. 90% α-Tritol, ca. 2,7% γ-Tritol u. 1,4% β-Tritol; letztere setzten mit steigendem Geh. den E. herab u. gelten als Verunreinigung. Die Meth. nach MURAUR, β- u. γ-Tritol mit Sulfit zu bestimmen, erfaßt teilweise auch das α-Tritol. Es ist vorteilhafter, das bei Einw. von Natriumsulfit auf eine Rohtritol-Aceton-Lsg. entstehende $NaNO_2$ mit Sulfanilsäure- u. Naphthylaminlsg. colorimetr. zu bestimmen. α-Tritol stört trotz des großen Überschusses die Rk. nicht. Als Vergleichslsg. dient eine Lsg., die γ- u. β-Tritol im Verhältnis 2 : 1 enthält, oder eine entsprechend größere Menge γ-Tritol allein, das ca. die 3fache Farbtiefe entwickelt wie β-Tritol. (Z. analyt. Chem. **128**. 23—25. 1947.) HANSON. 5400

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Mary L. Petermann, Nelson F. Young und **Katharine R. Hogness,** *Ein Vergleich der Methode nach Howe zur Bestimmung von Plasmaalbumin mit der elektrophoretischen Methode.* Bei Unterss. des Plasmaproteins Magenkrebskranker wurde die Albuminfraktion sowohl nach HOWE (J. biol. Chemistry **49**. [1921.] 93) durch Best. des in Na_2SO_4 lösl. Proteins, als nach der elektrophoret. Meth. bestimmt. Es ergaben sich Differenzen,

die nicht, wie bisher angenommen, relativ konstant sind, sondern großen Schwankungen unterliegen. Vff. untersuchten daraufhin beide Methoden u. fanden die um 1—39% höheren Werte nach Howe hervorgerufen durch α_1-, α_2- u. *β-Globulin*. — Wenn bei absinkendem Albumingeh. der Geh. an α-Globulin ansteigt, kann ersterer sich nach Howe der Beobachtung entziehen. — Mit Proteinhydrolysat behandelte Patienten zeigten Änderungen in der Na_2SO_4-lösl. Fraktion, die oft kein Gegenstück in der elektrophoret. bestimmten Menge hatten. Als Ursache wird eine Veränderung der Löslichkeit des α- u. β-Globulins in Na_2SO_4 durch einen *lipotrop. Effekt* angenommen. — Die Best. des in Na_2SO_4 lösl. Proteins nach Howe scheint eine unverläßliche Meth. zu sein, den Albuminanteil festzustellen, bes. in Fällen, in denen Patienten eiweißreiche Kost oder Proteinhydrolysat erhalten. (J. biol. Chemistry **169**. 379—88. Juli 1947. New York, Sloan-Kettering Inst. for Cancer Res.) Anders. 5727

Etienne Chabrol, Pierre Fallot und **Sayegh,** *Eine neue Methode zur Bestimmung der Gallenfarbstoffe im Blut, „die begrenzte Oxydoreaktion"*. Vff. konnten bereits 1932 zeigen, daß alle Diazorkk. sofort positiv ausfielen, wenn man das Reagens nach Ehrlich vorsichtig auf die Oberfläche des mit 15%ig. $MgSO_4$ verd. Serums gibt. Zur techn. Durchführung verwenden Vff. 10 ccm Phosphorsäure (1 : 50) zusammen mit 3—10 ccm 0,5%ig. $NaNO_2$, sowie die Lsg. B nach Hijmans van den Bergh. Die Oxydork. ist negativ im Falle des hämolyt. Ikterus (I), dagegen stark positiv bei ausgeprägtem I durch Retention, Pankreascarcinom, Leberikterus sowie infektiösem I. Durch die Begrenzung der Oxydo- u. der Diazork. lassen sich Einblicke in den Wirkungsmechanismus des I tun. (Bull. Acad. nat. Méd. **131** (**111**.) [3.] 610—12. Nov. 1947.) Baertich. 5727

Marion B. Sherwood und **Edwin J. de Beer,** *Diskrepanz der Auswertung von Penicillin in Blut durch die Oxfordzylindermethode, nachgewiesen durch die Filtrierpapierscheibchentechnik. Penicillin*lsg. in Phosphatpuffer wird mit 90% defibriniertem oder Oxalatblut oder mit Kaninchenserum verdünnt. Auswertung mit der Zylindermeth. ergab 35,5, 39,0 bzw. 66,6% der erwarteten Werte, während Auswertung mit der Filtrierpapierscheibchentechnik 97,6, 92,9 bzw. 89,5% lieferte. Die geringen Verluste bei der letzteren Meth. dürften auf einen schädigenden Einfl. des Blutes zurückzuführen sein. (Science [New York] **105**. 414. 18/4. 1947. Tuckahoe, N. Y., Wellcome Res. Laborr.) Junkmann. 5727

G. A. Maw, *Kreatinnachweis durch stufenweise Chromatographie*. Nach Consden, Gordon u. Martin (C. **1945**. II. 40) wird *Kreatinin* (I) im Rattenharn chromatograph. nachgewiesen, indem damit getränkte Papierstreifen 24 Stdn. mit Kollidin u. nach dem Trocknen mit alkal. Natriumpikratlsg. behandelt werden. *Kreatin* (II) kann in gleicher Weise nachgewiesen werden. Die Streifen werden nach dem Trocknen bei 100° mit 0,5nH_2SO_4 getränkt, wieder bei 100° getrocknet u. dann mit der Pikratlsg. befeuchtet; II kann so neben der 3—4fachen Menge I bestimmt werden. (Nature [London] **160**. 261. 23/8. 1947. London, W. C. J., Univ. Coll., Dep. of Biochem.) Hanson. 5732

A. Dujardin, H. Wilsens und **L. Brull,** *Thiaminbestimmung im Harn*. Modifikation der *Vitamin* B_1-Best. im Harn nach der Thiochrommeth.: 25 cm³ mit Essigsäure angesäuerter Harn mit 10 cm³ Pb-Acetat versetzen, nach Schütteln u. Zentrifugieren aus 25 cm³ der Fl. mit 25%ig. H_2SO_4 das Pb vollkommen ausfällen; zu 20 cm³ der klaren Fl. $KMnO_4$ tropfenweise bis zu leichtem Überschuß zugeben u. diesen durch 1—2 Tropfen $FeSO_4$ beseitigen, 2mal mit Isobutanol waschen. Zur *Oxydation* 6 cm³ der wss. Fl. mit 1 cm³ Methanol, 0,75 cm³ Kaliumferricyanid u. 1 cm³ 30%ig. NaOH versetzen. Nach 1 Min. mit 10 cm³ Isobutanol 2 Min. kräftig schütteln; wss. Phase abtrennen u. Isobutanolphase mit 4 cm³ W. waschen, zentrifugieren. Fluoreszenzbest. im Hilger-Photometer; 10 cm³ der Isobutanollsg. mit 2 cm³ A. u. 15 cm³ Isobutanol auffüllen. Vgl. mit einer Lsg. von *Chininsulfat* 50 γ Chinin/100 cm³ 0,1nH_2S_4O; Eichkurven. Die Meth. entfernt eine Anzahl von Nebenfluorescenzen; man kann deshalb B_1 nach Einnahme von starken Dosen im Harn genau bestimmen. (Bull. Soc. Chim. biol. **29**. 1021—23. Okt. Dez. 1947.) Scheunert. 5732

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Henri Brunel, Frankreich, *Beschickungsvorrichtung für kontinuierlich arbeitende Destillations- oder Reaktionsanlagen*, dad. gek., daß das obere Ende des Reaktionsraumes von einem Trichter überragt wird, in den seinerseits erst der eigentliche Beschickungstrichter hineingreift. Die Verschlußvorr. der beiden Trichter sind so kombiniert, daß

sie sich nacheinander in Gang setzen, u. gegen Beschädigung durch die Beschickung geschützt. — Zeichnungen. (**F. P. 923 213** vom 25/1. 1946, ausg. 1/7. 1947.)
Donle. 5811

Shell Development Co., V. St. A., *Erzeugung eines innigen Kontaktes zwischen mehreren Gasen, Dämpfen, Flüssigkeiten, pulverförmigen Stoffen usw.*, wobei ein Stoff eine kontinuierliche u. die anderen eine oder mehrere disperse Phasen bilden. Man bedient sich einer ringförmigen Zone zwischen 2 (konzentr.) einander nicht berührenden Oberflächen, von denen sich mindestens eine in Rotation um die eigene Achse mit den Eigg. der Stoffe sich anpassender Geschwindigkeit befindet. Das Verhältnis zwischen Ringweite u. Durchmesser der inneren Oberfläche soll nicht größer als 5 : 1 u. nicht kleiner als 1 : 50 sein u. z. B. zwischen 2 : 1 u. 1 : 10 liegen. Die Winkelgeschwindigkeit der beiden Oberflächen muß verschieden groß sein; beide Oberflächen können sich im gleichen oder entgegengesetzten Sinn drehen. Bevorzugt werden Vorr. mit fester äußerer u. beweglicher innerer Ringwand. Die Stoffe können im Gleich- oder Gegenstrom, kontinuierlich oder intermittierend zugeführt werden. Viele weitere Faktoren, wie Radien der Kontaktoberflächen, Durchsatzgeschwindigkeit, Glätte der Oberflächen, Temp., Druck, Viscosität, Oberflächenspannung, p_H, niederschlagserzeugende Kraft (Gewicht, elektrostat. oder magnet. Felder) bestimmen die Wirksamkeit der Vorr., die viele Variationen aufweisen kann. Theoret. u. rechner. Erörterung. — Die Vorr. eignet sich für die *Reinigung von Gasen, Einstellung eines bestimmten Feuchtigkeitsgeh. in Gasen*; *Adsorption von CH_4 aus Naturgas an Holzkohle*; *Reinigung von pulverförmigen Substanzen durch Dekantierung oder Flotation mit Gasen*; *Adsorption von Olefinen, Diolefinen oder von Acetylen an Cuprosalzen*; *Extraktion von Bestandteilen aus KW-stoff-Gemischen u. dgl. mit selektiven Lösungsmitteln*; *Raffination von Fettsäuren, fetten Ölen*; *Zerlegung von Alkylamingemischen*; *Extraktion von Penicillin*; *Aktivierung von Tonerde mit Säure*; *Regenerierung von Adsorbentien*; *Isolierung von Antigenen, z. B. allerg. Proteinen aus Blut, von Hormonen, Vitaminen*; *Ionenaustausch mit Permutit*; *Flotation von Mineralien, u. a. m.* — Beispiele für die *Raffinierung von Bzn.-Gemischen, die Zerlegung von Phenolfraktionen, usw.* — Zeichnungen. (**F. P. 923 042** vom 1/3. 1946, ausg. 25/6. 1947.)
Donle. 5827

Theodore A. Labrecque, V. St. A., *Filter, besonders für die Reinigung von Schmier-, Speiseölen, Lacken, Kühlflüssigkeiten usw.*, mit leicht auswechselbarer, aus einer Mehrzahl von Scheiben ungleichen Formats bestehenden Filtermasse, die um eine zentrale Abflußleitung angeordnet ist. — Zeichnungen mit apparativen Einzelheiten. (**F. P. 922 579** vom 19/2. 1946, ausg. 12/6. 1947.)
Donle. 5831

Houdaille-Hershey Corp., V. St. A., *Luftfilter, besonders für Verbrennungsmotoren.* Die Filtriermasse ist oberhalb einer Filtrierfl. so angebracht, daß zwischen ihr u. der Filterwand eine Leitung besteht. Die Luft muß durch die Leitung in die Fl. u. von dort durch die Filtermasse strömen. — Zeichnungen. (**F. P. 922 618** vom 20/2. 1946, ausg. 13/6. 1947.)
Donle. 5831

Werthemann, Botty & Co., Schweiz, *Destillierkolben* mit abgerundetem Boden, schwach gewölbten, nach oben sich verjüngenden Seitenwänden u. kurzem Hals, sowie gegebenenfalls einem oder mehreren seitlichen Stutzen. — Zeichnung. (**F. P. 926 920** vom 14/5. 1946, ausg. 15/10. 1947.)
Donle. 5865

Union Chimique Belge S. A., Belgien, *Destillier- und Rektifizierkolonne.* Sie enthält mehrere Böden, von denen jeder aus einem unbeweglichen, außen befestigten, ringförmigen Anteil, der nach innen eine breite Öffnung u. einen mäßig überhöhten Rand aufweist, sowie aus einem beweglichen, an einer zentralen Achse angebrachten scheibenförmigen Teil von etwas geringerem Durchmesser besteht. Auf der Unterseite trägt der bewegliche Teil eine ringförmige, z. B. gitterartige Vorr. mit großer Kontakt- u. Aufnahmeoberfläche. Diese Teile werden durch die Achse in einer Hin- u. Herbewegung, gegebenenfalls auch einer langsamen Rotation gehalten. Auf diese Weise können die Dämpfe ungehindert aufsteigen u. zurückfließen, bis die Unterseiten der beweglichen Teile in die sich auf den festen Teilen ansammelnde Fl. eintauchen. Die sehr geringe Höhe der Böden u. die Bewegung bewirken rasche u. scharfe Trennung von Komponenten mit benachbarten Kpp., wobei der Rückfluß fast bis zum theoret. Wert vermindert wird. — Beispiel für die Rektifizierung eines *Bzl.-Toluol*-Gemisches in einer 150 cm hohen Kolonne mit 50 Böden. — Trennschärfe bei *Phenol-o-Kresol*-Gemischen ca. 10°. — Zeichnungen. (**F. P. 925 032** vom 28/3. 1946, ausg. 22/8. 1947. Belg. Prior. 25/4. 1945.)
Donle. 5865

American Platinum Works, V. St. A., *Platinkatalysator für Hydrierungen.* Das Pt oder ein anderes Metall der Pt-Gruppe wird mit einem Metall legiert, mit dem es chem. definierte Verbb. bilden kann. Das letztere wird dann aus der Legierung heraus-

gelöst, wobei mindestens in der letzten Stufe eine Säure angewandt werden muß. Dadurch entsteht ein hochporöses oder feinverteiltes Pt von hoher katalyt. Wirkung. Das Legierungsmetall wird in Mengen angewandt, die höher als die zur Bldg. der genannten chem. Verbb. erforderlichen sind, sie sollen 2,5—40% der Menge des Pt-Metalls betragen, es kommen hierfür vorzugsweise Al u. Zn in Frage. Man schmilzt z. B. 20—60 g Al in einer stark reduzierenden Atmosphäre u. gibt in Portionen von etwa 2 g so viel in Al-Folie eingewickelte Pt-Folie zu, bis die Schmelze etwa 10—20% Pt enthält. Dann wird die Legierung in eine Form gegossen u. nach Abkühlung mit HCl das nichtlegierte Al herausgelöst. Es hinterbleibt ein mit H_2 gesätt. Skelett einer Al-Pt-Legierung, das zur Vermeidung von Selbstentzündung an der Luft unter W. aufbewahrt werden muß. (**F. P. 918 907** vom 28/9. 1945, ausg. 21/2. 1947. A. Prior. 2/2. 1942.)
Kalix. 5895

III. Elektrotechnik.

* **Solvay & Co.**, *Anode.* Die Anode ist mit einer Hülle aus korrosionsfestem Gewebe versehen, die die Diffusion der durch den Polarisationsstrom erzeugten festen Stoffe in den Elektrolyten verhindern soll. (**Belg. P. 475 441**, ausg. Sept. 1947.)
Kalix. 5957

* **E. Forgeur**, *Schmelzen von Schlacken.* Die Schlacken werden durch elektr. Strom geschmolzen, wobei der gegenseitige Abstand der Elektroden so geregelt werden muß, daß er stets geringer ist als die Summe ihrer beiden Abstände von der Schmelze. (**Belg. P. 475 732**, ausg. Sept. 1947.) Kalix. 5969

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Niederländisch-Indien (Curaçao), *Aufbringen einer lötbaren Metallschicht auf feuerfestes, besonders keramisches Material.* Die durch Brennen erzeugte Schicht besteht ganz oder teilweise aus einem Oxyd eines Metalls, das weniger edel als Ag ist (Cu, Fe, Ni), u. kann durch Alkoholdampf zum metall. Zustand red. werden. Die Metallisierungsmasse besteht aus dem Metall selbst u./oder seinen Verbb. (Oxyden) in einer Teilchengröße $< 1\ \mu$ u. wird zweckmäßigerweise, soweit es sich um Oxyde handelt, auf nassem Wege erzeugt (akt. Oxyde). Man kann zunächst eine emailhaltige Schicht u. dann eine an Email arme oder freie Schicht aufbrennen u. auf diese Weise auch Schichten von *Legierungen* erzeugen. Die Metallisierungsmasse wird am besten als Suspension aufgetragen. — Z. B. taucht man ein glasiertes Porzellanrohr in eine Suspension, die aus 20 g CuO, 2 g Email [5,6(%) SiO_2, 14,8 B_2O_3, 71,4 PbO, 1 Al_2O_3, 1,4 ZnO, Rest: farbige Oxyde], 1 g Nitrocellulose, 100 cm^3 A. in der Kugelmühle hergestellt wurde (CuO durch Fällung von $CuSO_4$ mit NaOH, Waschen u. Trocknen bei 120° gewonnen), erhitzt das Rohr 1 Stde. auf 650°, kühlt auf 500° u. red. während einiger Min. im N_2-Strom mit Methylalkohol zu metall. Cu. Dann taucht man in eine Suspension aus 20 g CuO, 1 g Nitrocellulose u. 100 cm^3 Äthylenglykol, erhitzt im N_2-Strom 15 Min. auf 580° u. reduziert. — Verwendung in der Elektrotechnik für die *Herst. von Kondensatoren, Widerständen, Isolatoren usw.* (**F. P. 920 007** vom 14/1. 1946, ausg. 25/3. 1947.) Donle. 5977

Cie. de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges & Camargue, Frankreich, *Herstellung von MnO_2 für Depolarisatoren.* Natürlicher *Pyrolusit* läßt sich in wss. Suspension durch Behandlung mit Cl_2 restlos in stark depolarisierendes MnO_2 umsetzen, während die übliche Behandlung mit H_2SO_4 nur 70% Ausbeute gibt. Hierbei gehen folgende Rkk. vor sich: $2\,Mn_2O_3 + Cl_2 = 3\,MnO_2 + MnCl_2$; $Mn_3O_4 + Cl_2 = 2\,MnO_2 + MnCl_2$; $2\,MnO + Cl_2 = MnO_2 + MnCl_2$. Die dabei anfallenden $MnCl_2$-Lösungen werden mit Alkali- oder Erdalkalioxyden oder -hydroxyden + Cl_2 in MnO_2 umgesetzt, das hierbei ebenfalls in stark polarisierender Form entsteht. Als Ausgangsmaterial kann auch *Mangancarbonat* benutzt werden, wenn man es (zur Ersparung von Cl_2) durch oxydierende Röstung zunächst in Mn_2O_3 oder Mn_3O_4 umwandelt. Das Einleiten von Cl_2 in die Suspensionen wird solange fortgesetzt, bis ihr Geh. an $MnCl_2$ nicht mehr zunimmt. (**F. P. 928 264** vom 6/3. 1944, ausg. 24/11. 1947.) Kalix. 5985

General Electric Co., Ltd., England, *Leuchtmasse.* Die M. besteht aus Mischkrystallen von Phosphaten u. Halogeniden zweiwertiger Metalle, die ein Apatitkrystallgitter besitzen. Mindestens die halbe Menge der Metalle soll durch Ca, Sr oder Ca + Sr vertreten werden, der Rest durch Mn. Von den Halogenatomen ist mindestens die Hälfte F, Cl, Br oder ein Gemisch von mehreren dieser Elemente, jedoch kein J. Die M. enthält ferner einen Aktivator, der ganz oder zum Teil aus Sb-Verbb., bes. Sb_2O_3 besteht, seine Menge beträgt $^1/_2$—15%, vorzugsweise 2—6% des Materials. Die Lumineszenz eines solchen Gemisches wird am stärksten durch Strahlen von $\lambda = 1$ Å angeregt, dagegen nur noch sehr schwach durch solche von $\lambda = 3650$ Å. Zur Herst. des Materials müssen reinste Ausgangsprodd. gut gemischt u. in einem einseitig offenen

Quarzrohr erhitzt werden, dessen Öffnung aus dem Ofen herausragt u. durch Glaswolle verschlossen ist. Die Temp. soll dabei 1000—1150° betragen u. möglichst nahe am F. des Gemisches, jedoch keinesfalls höher als dieser liegen. Die Gemische fluorescieren reinweiß bis blau u. sind bes. für *Kathodenstrahlröhren* geeignet. Man mischt z. B. 18,6 g gefälltes $Ca_3(PO_4)_2$, 0,65 g gefälltes CaF_2, 1,25 g $CaCl_2$ mit 25% W., 22,2 g $SrCO_3$, 13,2 g $(NH_4)_2HPO_4$, 1,05 g SrF_2, 1,3 g $SrCl_2$, 1,53 g Sb_2O_3 u. 1,25 g $Mn_3(PO_4)_2$. Nach dem Glühen hat das Gemisch eine Zus. von 6 $Ca_3(PO_4)_2 \cdot 6\ Sr_3(PO_4)_2 \cdot 1\ CaF_2 \cdot 1\ CaCl_2 \cdot 1\ SrF_2 \cdot 1\ SrCl_2$ + 3% Sb + 1%Mn. (F. P. 919 182 vom 20/12. 1945, ausg. 28/2. 1947. E. Priorr. 17/6. 1942, 24/8. 1942, 7/12. 1942 u. 7/6. 1943.) Kalix. 5989

General Electric Co. Ltd., Alfred Hamilton McKeag und **Peter Whitten Ranby,** England, *Künstliche Leuchtmassen* umfassen ein halogenhaltiges Phosphat von apatitartiger Struktur u. der Zus. $3\ M_3(PO_4)_2 \cdot 1\ M'L_2$(M u. M' sind zweiwertige Metalle oder Gemische solcher Metalle, L ein Halogen oder Halogengemisch). Mindestens die Hälfte der Metallatome sind Ba-Atome u. mindestens die Hälfte der Halogenatome F- oder Cl-Atome oder F–Cl-Gemische; als Aktivierungsmittel sind Sb u./oder Sn, Pb oder Verbb. dieser Elemente oder Gemische vorhanden. Zur Änderung der Fluorescenzfarbe kann als zweites Aktivierungsmittel Mn verwendet werden. — Die Herst. erfolgt z. B. in der Weise, daß eine M. (I), die die Elemente Ba, Cl u./oder F, Sb u./oder Pb, Sn, P u. O sowie gegebenenfalls Mn enthält, auf ca. 1000° erhitzt wird. I kann nicht luminescierend sein oder eine andere Luminescenz als das gewünschte Prod. aufweisen. Die Ausgangsstoffe sollen analysenrein sein. — Soll das Prod. die Zus. $3\ Ba_3(PO_4)_2$, BaF_2 + 3% Sb + 1,7% Mn haben, so wird ein Gemisch aus 66,3 g Ba-Phosphat, 5,8 g BaF_2, 2,4 g Sb_2O_3 u. 3,1 g Mn-Phosphat $^1/_2$ Stde. in einem mit Glaswollepfropfen verschlossenen Quarzbehälter auf 1000° erhitzt, nach dem Abkühlen zerkleinert u. im Ofen noch einmal in gleicher Weise erhitzt. Um optimale Luminescenz zu erhalten, kann man dem Gemisch zu Beginn noch etwas analysenreines $BaCO_3$ oder NH_4-Phosphat zusetzen. Das Verhältnis zwischen $BaCO_3$ u. P_2O_5 muß genau eingehalten werden; daher können Zusätze von 0—2% $BaCO_3$ u. 0—4% P_2O_5 nötig sein. Nach der zweiten Hitzebehandlung wird das Prod. zerkleinert, gewaschen u. gesiebt. Das Pulver zeigt gelbe Luminescenz bei UV-Bestrahlung von 2537 Å. — Weitere Beispiele. — *Verwendung in Fluorescenzlampen, Schirmen für Kathodenstrahlenröhren, in Röntgenschirmen usw.* (F. P. 922 968 vom 27/2. 1946, ausg. 24/6. 1947. E. Priorr. 29/3. 1945 u. 28/1. 1946.)
Donle. 5989

IV. Wasser. Abwasser.

F. Tödt, *Die Verwendung von galvanischen Elementen zur Messung des in Wasser gelösten Sauerstoffes und zur Korrosionsanzeige.* Der zwischen Metallpaaren fließende Reststrom nimmt mit der an die Kathode gelangenden O_2-Menge zu u. kann bei Verwendung geeigneter Metallpaare als Maß für den in der Elektrodenfl. vorhandenen O_2 dienen. Damit ist eine einfache elektrochem. O_2-Messung möglich, die sich für die Kontrolle des Rest-O_2 im entgasten Speisewasser bei einer Genauigkeit bis zu 0,01 mg/l u. außerdem für Abwasserkontrolle u. Verfolgung biolog. u. O_2-verbrauchender Vorgänge bewährt hat. Gegenüber der für die Festlegung von Gleichgewichtszuständen geeigneten Potentialmessung erfaßt die einfachere Reststrommessung den kinet. Verlauf u. ermöglicht die Verfolgung von Korrosionsvorgängen, die Beurteilung von Anstrichen u. Schutzschichten auf Metallen. (Arch. Metallkunde 1. 469—71. Nov./Dez. 1947.) Manz. 6060

T. I. Golubew, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung von freiem Chlor im Wasser.* Zum Nachw. geringster Mengen von freiem *Cl* im W. empfiehlt Vf. *Hexamethyl-p-triaminotriphenylmethanchlorhydrat* (Darst. aus Michlers Keton, Amylalkohol u. Dimethylanilin), das bei Ggw. von Cl dem W. eine violette Färbung erteilt. Zur Anwendung gelangt eine 1%ig. salzsaure Lsg., 2 Tropfen auf 200 ml. Die Rk. erfolgt momentan. Noch 0,2 mg/l freies Cl geben eine deutliche Färbung. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 10. 27—28. Okt. 1947.) Ulmann. 6060

M. Kriwenzow, *Nephelometrische Bestimmung von Kalium in natürlichen Wässern.* Die Empfindlichkeit der Rk. von Na–Co-Nitrit gegen K wächst beträchtlich bei einem hohen Geh. der Lsg. an NaCl u. Zugabe des Nitrits in fester Form. Bei Zusatz von 0,5 g trocknem NaCl u. anschließend 0,3—0,5 g trocknem Nitrit zu 5 ml Lsg. lassen sich Mengen von 1 mg K/Liter nachweisen, wobei ein deutlicher Unterschied zwischen Trübungen durch 1, 3, 5, 7, 9, 12, 15, 20, 30, 40, 50, 75 u. 100 mg K/Liter entsteht. Bes. deutlich ist die Unterscheidung bei Geh. von 1, 3, 5, 7, 9 u. 12 mg K/Liter. (Почвоведение [Pedology] 1947. 52—54. Nowotscherkask, Hydrochem. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Förster. 6060

Imperial Chemical Industries, Ltd., Großbritannien, *Wasserenthärtung.* W., dessen Härte hauptsächlich durch Ca-Verbb. verursacht wird, kann durch Zusatz eines Gemisches von NaOH oder Na_2CO_3 u. $Ca(OH)_2$ praktisch enthärtet werden, wenn die Zugabe in Ggw. von Stärke oder Dextrin u. Na-Aluminat ausgeführt wird. Gleichzeitig mit Ca vorhandene Mg-Verbb. werden dabei mit ausgefällt, wenn ihr Anteil nicht mehr als $^1/_3$ der die Härte hervorrufenden Verbb. ausmacht. Die Zusätze werden alle gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander zugegeben, Stärke u. Aluminat jedoch stets zusammen, u. zwar in Pulverform oder als Lsg. u. in Mengenverhältnissen von 10:1 bis 6:1 für Aluminat : Stärke. Die Gesamtmenge dieser Komponenten soll 10—20 (Teile) auf 1 Million W., die an $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2$ soll einen geringen Überschuß über die zur Ausfällung von Ca u. Mg berechnete Menge betragen, damit das W. schwach alkal. wird. Man gibt z. B. zu 100 000 (Teilen) W., die auf 1 Million 100 Ca- u. 10 Mg-Verbb. enthalten, 19,2 Na_2CO_3, 2,3 $Ca(OH)_2$ u. 1,5 eines Gemisches aus 0,2 lösl. Stärke u. 1,3 Na-Aluminat mit 53% Al_2O_3 + 41% Na_2O. Nach 1std. Rühren läßt man den Nd. absetzen, wobei vollkommen klares W. entsteht, das nur noch 8 Ca auf 1 Million W. enthält. (**F. P. 917 533** vom 19/11. 1945, ausg. 9/1. 1947. E. Priorr. 2/6. 1943 u. 2/6. 1944.) Kalix. 6021

Dearborn Chemical Co. und **George Henry Latham**, V. St. A., *Behandlung von Wasser, besonders Kesselspeisewasser.* Als schaumverhütende Mittel werden dem W., vor allem dann, wenn es überschüssige Na- oder K-Alkalinität aufweist (wie es nach der Behandlung mit Zeolith u. dgl. möglich ist), aliphat., in W. prakt. unlösl., mit W.-Dampf kaum flüchtige u. durch die im W. vorkommenden Stoffe schwer zersetzbare Amine der allg. Formel R–N(R′)–R″ zugesetzt. R ist ein Alkylrest mit mindestens 11 C-Atomen; R′ u. R″ bedeuten H oder Alkylgruppen. Genannt sind u. a.: die *n. prim. Amine von Undecyl- bis Nonakosylamin, Dioctylamin, Triheptyl-, Trioctylamin, Amine mit verzweigter Kette, wie (Äthyloctyl)-, (Propylheptyl)-, (Butylhexyl)-, (Diamyl)-methylamin.* Die D. der Amine soll geringer als die von W. sein. Als Dispergiermittel werden Bentonit, Seifen, Gerbstoffe (Tannin); als Verdickungsmittel Maismehl, Dextrin usw. zugesetzt. — Beispiele. (**F. P. 926 736** vom 9/5. 1946, ausg. 9/10. 1947. A. Priorr. 17/6. 1942 u. 4/11. 1944.) Donle. 6021

Établissements Émile Degrémont, Frankreich, *Abscheidung von Kieselsäure aus Wasser.* Man setzt dem W., bevor es durch Filter mit Ionenaustauschern geschickt wird, eine seinem Geh. an Kieselsäure entsprechende Menge von HF oder einem lösl. Fluorid, z. B. NaF, zu. Das Fluorid zers. sich in dem Kationenaustauscher unter Bldg. von HF, der sich in Ggw. einer sauer reagierenden Kontaktsubstanz mit SiO_2 zu H_2SiF_6 umsetzt. Diese stark ionisierte Säure wird beim anschließenden Durchgang durch ein Anionen absorbierendes Filter vollständig absorbiert. (**F. P. 924 787** vom 8/3. 1946, ausg. 14/8. 1947.) Donle. 6021

* **Soc. Belge de Condensation et de Mécanique**, *Wasserreinigung.* Zur Entfernung von SiO_2 behandelt man das W. mit einem Überschuß von CaO, um die Hauptmenge des SiO_2 zusammen mit $Ca(OH)_2$ auszufällen. (**Belg. P. 477 060**, ausg. 7/11. 1947.) Kalix. 6021

V. Anorganische Industrie.

W. P. Petuchowa, *Anwendung eines Kationits zur Silberregeneration.* Ein Organolit, Wofatit oder Amberlit, frei von Mineralbestandteilen, namentlich Sulfit, wird auf dem Filter mit HNO_3 von Mineralteilen befreit, mit dest. W. nachgewaschen u. mit 5%ig. NH_4OH mit NH_4-Ionen gesättigt. Das zu regenerierende AgCl wird in wenig 15%ig. NH_3 gelöst, filtriert, nachgewaschen u. mit 2 ccm/Stde. durch das Kationitfilter filtriert, mit W. bis zur völligen Entfernung des Cl-Ions nachgewaschen; Filtrat u. Waschwasser müssen Ag.-frei sein. Dann wird das Kationit mit 400—450 ccm 10%ig. HNO_3 extrahiert, am besten portionsweise (150 ccm, dazwischen mit dest. W. gewaschen). Filtrat wird eingedampft, bei 300—400° die NH_4-Salze vertrieben u. im Rückstand ziemlich reines $AgNO_3$, Ausbeute 98,5%, gewonnen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 767—68. Juni 1947. Allunions-Wärmetechn. Inst.) v. Wilpert. 6140

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Gewinnung von Schwefel aus schwefelwasserstoffhaltigen Gasen.* Zur schnellen u. regelmäßigen Abführung der bei der Verbrennung von H_2S zu H_2O + 2 S entstehenden Reaktionswärme von 106 000 cal wird das Gasgemisch von unten nach oben in so starkem Strom durch eine Katalysatorschicht aus pulverisiertem Bauxit oder anderen Oxydgemischen geleitet, daß eine Suspension entsteht. Diese wird durch ein Syst. von Kühlschlangen geführt, in denen die Temp. der Kühlfl. so geregelt wird, daß die Temp. im Reaktionsgemisch niemals unter 370°

sinkt. Die Weiterbehandlung der Gase, bes. die Kondensation von S, wird in der üblichen Weise ausgeführt. 2 Abb. der verwendeten Apparate. (**F. P. 927 273** vom 23/5. 1946, ausg. 24/10. 1947. A. Prior. 10/11. 1945.) Kalix. 6087

Soc. Industrielle et Financière de Lens (Finalens) und **Joan Pierrain**, Frankreich, *Wiedergewinnung von Schwefel aus H_2S-haltigen Abgasen.* Die Gase werden von unten in einen Behälter mit einer der üblichen Absorptionslösungen für H_2S eingeleitet (Ferriferrocyanid, Sulfosalze von As usw.). Gleichzeitig wird stark gerührt u. Luft zugeführt. Dadurch findet eine Absorption von H_2S u. eine Abscheidung von S nebeneinander statt. Ein Teil der Lsg. wird kontinuierlich in ein angeschlossenes Dekantiergefäß geleitet u. dort der S abfiltriert. (**F. P. 927 863** vom 16/4. 1946, ausg. 12/11. 1947.) Kalix. 6087

Pittsburgh Plate Glass Co., Alleghany County, Pa., übert. von: **Alphonse Pachukas**, Akron, O., V. St. A., *Herstellung von Thionylchlorid.* Aus einem Gemisch von S_2Cl_2, SO_2 u. Cl_2 kann nach der Gleichung $S_2Cl_2 + 2\,SO_2 + 3\,Cl_2 \rightarrow 4\,SOCl_2$ Thionylchlorid in Ggw. von Aktivkohle u. Fe-haltigen Katalysatoren durch Erhitzen auf 150—400°, vorzugsweise auf 200° dargestellt werden. S_2Cl_2 wird vor dem Mischen mit SO_2 u. Cl_2 vergast u. das Reaktionsgemisch durch W. zur Absorption von SO_2 u. Cl_2 geleitet. Die zurückbleibende Fl. wird durch Fraktionieren in $SOCl_2$ u. S_2Cl_2 getrennt. — Beschreibung der App., 2 Abbildungen. (**A. P. 2 431 823** vom 16/2. 1946, ausg. 2/12. 1947.) Kalix. 6087

Guy-Emile Jeanson-Bensch und **Edouard Etienne Camille Castellan**, Cochinchina, *Gewinnung von Salzsäure.* Wasserdampf wird mit CO_2 gemischt u. erst durch ein auf Rotglut erhitztes Rohr geleitet, dann in ein geschlossenes Gefäß, in dem sich geschmolzenes Seesalz befindet. Das nach der Gleichung $2\,NaCl + H_2O + CO_2 = Na_2CO_3 + 2HCl$ entstehende HCl-Gas wird aufgefangen u. in der üblichen Weise kondensiert oder gelöst. Die Rk. wird durch die Ggw. von porösen Stoffen wie Bimsstein begünstigt. (**F. P. 921 604** vom 14/1. 1944, ausg. 13/5. 1947.) Kalix. 6095

* **Solvay & Co.**, Belgien, *Herstellung von wasserfreien Metallchloriden.* Das Metall wird in einem Tiegel geschmolzen, der geneigt werden kann, u. Cl_2 von unten eingeleitet. Während der Rk. wird der Tiegel verschieden stark geneigt, um den Weg des Cl_2 durch die Schmelze mehrfach zu verändern. (**Belg. P. 476 700**, ausg. Nov. 1947.) Kalix. 6095

Solvay & Co., Belgien, *Herstellung von Alkalichloriten* durch Absorption von ClO_2 in Alkalihydroxydlsg. unter Bedingungen, die die Anwesenheit von Chlorat u. Chlorid prakt. ausschließen. Z. B. leitet man ClO_2 in eine Alkalilsg. in der Nähe einer Kathode, die in die Lsg. eintaucht, oder durch die Kathode selbst, die dann aus porösem, leitenden Material, wie Graphit, besteht. Vorzugsweise benützt man eine elektrolyt. Zelle mit Filterdiaphragma, deren Kathodenraum die umzuwandelnde Alkalilsg. enthält. Wird die Kathode durch eine äußere Quelle polarisiert, kann die Anodenfl. aus einer Alkalihydroxyd- oder Alkalisalzlsg. bestehen; bei innerer Polarisation besteht die Anode aus Alkaliamalgam u. der Anolyt aus einer Lsg. des entsprechenden Alkalihydroxyds. Die elektromotor. Kraft soll den für die Elektrolyse von W. erforderlichen Wert ein wenig übersteigen; an der Anode entwickelt sich O_2, an der Kathode kein Gas. Die Rk. entspricht den hypothet. Gleichungen: $H_2 + 2\,ClO_2 \rightarrow 2\,HClO_2$; u. $2\,HClO_2 + 2\,NaOH \rightarrow 2\,NaClO_2 + 2\,H_2O$. — Der Anodenraum kann für die Zers. von Alkaliamalgamen verwendet werden, die dann als elektr. Quelle für das Verf. benützt wird (Polarisation der Kathode). — Vorrichtungen. (**F. P. 923 018** vom 28/2. 1946, ausg. 25/6. 1947. Belg. Prior. 31/1. 1946.) Donle. 6095

Établissements Maton Frères (S. A.), Frankreich (Côtes-du-Nord), *Gewinnung von Jod aus Meeresalgen bei der Bereitung von Algin.* Die Algen werden einer method. Behandlung mit verd. HCl unterworfen, so daß man eine mit organ. Stoffen beladene Jodlsg. von 0,5—1 g/l erhält. Das Jod wird dann mit einer Lsg. von CuCl in HCl, die durch Red. von $CuCl_2$ mit Cu in Ggw. von überschüssiger Luft bereitet wurde, in CuJ übergeführt, dieses mit $BaCl_2$ gefällt, der Nd. aus CuJ u. $BaSO_4$ abzentrifugiert u. mit Kalk versetzt. Hierbei entsteht lösl. CaJ_2, während Cu als unlösl. Hydrat zurückbleibt Aus den Lösungen wird Jod in üblicher Weise freigesetzt; der feste Rückstand wird mit W., das mit HCl oder H_2SO_4 angesäuert ist, behandelt. Cu wird dabei als Chlorid. oder Sulfat gewonnen. (**F. P. 928 572** vom 3/6. 1946, ausg. 2/12. 1947.) Donle. 6095

Soc. des Phosphates, Tunisiens, des Engrais et Produits Chimiques (Erfinder: **Jacques Bursaux**, Frankreich, *Aufarbeitung von Naturphosphaten.* Die Phosphate werden nicht wie bisher üblich in einem Drehrohrofen, sondern in einem Kalkofen einfachster Bauart (Abb.) calciniert u. ein Teil der CO_2-haltigen Abgase zur Vorwärmung

des Phosphat-Koks-Gemisches verwendet. Hierbei braucht das Phosphat nicht so weit wie im Drehrohrofen zerkleinert zu werden. Das Verf. ist bes. zur Verarbeitung von Tunisphosphaten mit 20% $CaCO_3$, 5% W. u. 1—1,5 o gan. Stoffen geeignet. (**F. P. 927 888** vom 18/4. 1946, ausg. 12/11. 1947.) Kalix. 6103

* **G. Passelecq**, *Alkalielektrolyse.* An Stelle der üblichen Hg-Kathode wird eine solche aus hochkonz. Na-Amalgam benutzt, deren Geh. an Na etwa 10 mal so hoch ist wie der der üblichen Na-Amalgam-Elektroden. (**Belg. P. 472 009**, ausg. Sept. 1947. Kalix. 6117

Nguyen Thi San, Cochinchina, *Gewinnung von Pottasche und Ätznatron aus Pflanzenasche.* Die Asche von Cocosnußschalen wird mit Regenwasser gerührt, die Fl. dekantiert u. noch mehrere Male in der gleichen Weise zur Auslaugung frischer Asche benutzt. Sie wird schließlich bis zu einer D. von 24° Bé eingedampft u. enthält dann 3,45% K_2CO_3, 11,60% NaOH u. Spuren von Na_2CO_3. (**F. P. 921 605** vom 27/10. 1944, ausg. 13/5. 1947.) Kalix. 6119

Alexandra Bonnet, geb. **Sokolsky**, Cochinchina, *Gewinnung von Soda aus Seesalz.* Durch Auflösen von PbO in Essigsäure wird zunächst Pb-Acetat hergestellt; dieses wird mit Seesalz gemischt, worauf $PbCl_2$ ausfällt u. eine Lsg. von Na-Acetat entsteht. Diese wird verdampft u. das Na-Acetat trocken erhitzt, wobei sich Na_2CO_3 bildet. Das $PbCl_2$ wird durch Kochen mit einer Suspension von CaO oder $Ca(OH)_2$ in PbO oder $Pb(OH)_2$ umgesetzt u. dieses wieder in Essigsäure gelöst. (**F. P. 921 597** vom 22/1. 1944, ausg. 12/5. 1947.) Kalix. 6125

Willem Reinders, Holland, *Gewinnung von $NaHCO_3$ und NH_4Cl aus den Mutterlaugen des Ammoniaksodaverfahrens.* Der auf 20—40° erwärmten Lsg. wird zuerst CO_2 zugesetzt, worauf reines $NaHCO_3$ ausfällt, dann wird auf Tempp. unter 20° abgekühlt, NH_3 eingeleitet u. festes NaCl zugesetzt, wobei reines NH_4Cl auskrystallisiert. Die verbleibende Restlsg. hat dann fast wieder genau dieselbe Zus. wie die Ausgangslsg. u. kann wie diese wieder verwendet werden. (**F. P. 927 652** vom 4/6. 1946, ausg. 5/11. 1947.) Kalix. 6125

Henri Eudore Raoul Bader, Saigon, Cochinchina, *Gewinnung von Natriumsulfat und -bisulfat aus Kochsalz.* Zu einer auf 108—110° erhitzten, ho hkonz. Lsg. von NaCl wird $MgSO_4$ zugegeben, wobei wasserfreies Na_2SO_4 ausfällt. Aus den verbleibenden $MgCl_2$-Mutterlaugen wird na h Konzentrierung durch Erhitzen auf 700° HCl gewonnen, wobei als Nebenprod. nur MgO, kein Mg-Oxychlorid, entsteht. Die so erhaltene HCl wird dazu verwendet, einen Teil des Na_2SO_4 in bekannter Weise in heißer wss. Lsg. unter Ausfällung von NaCl in $NaHSO_4$ umzuwandeln. (**F. P. 921 594** vom 31/7. 1944, ausg. 12/5. 1947.) Kalix. 6125

Cie. de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges et Camargue, Frankreich, *Herstellung und Verwendung von Beryllium–Calcium-Doppelfluorid.* Durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von CaF_2 u. BeF_2 erhält man eine Verb. $CaF_2 \cdot BeF_2$, die durch ein Maximum der FF. u. DD. in der Reihe der Gemische mit allmählich sich ändernder Zus. gekennzeichnet ist, sowie durch eine geringere Wasserlöslichkeit gegenüber der der Komponenten. Sie kann auch durch Zusammenschmelzen von Be-NH_4-Fluorid u. CaF_2 oder $BeF_2 \cdot 2$ NaF u. $CaCl_2$ gewonnen werden. Sie ist bes. zur Herst. von Be-Legierungen durch Red. geeignet, da sie hierbei das gesamte Be abgibt im Gegensatz zu dem meist verwendeten $BeF_2 \cdot 2$ NaF, von dem nur die Hälfte des Be reagiert. Auch zur Herst. von reinstem Be ist diese Verb. verwendbar. (**F. P. 928 246** vom 19/12. 1940, ausg. 21/11. 1947.) Kalix. 6131

* **P. F. Antipin, M. N. Smirnow** und **A. I. Swistunow**, *Gewinnung von Al_2O_3 nach dem Bayerverfahren.* Zur Erhöhung der Ausbeute wird dem ausgelaugten Material eine geringe Menge von organ. Stoffen wie ein- oder mehrwertige Alkohole, Mono- oder Polysaccharide, Oxysäuren, Harnstoff, Pektin, Proteinabbaup odd., Cellulose oder Sapropel zugesetzt. (**Russ. P. 67 916**, ausg. 28/2. 1947.) Kalix. 6135

* **Établissements Gommers Frères, S. A.**, *Aluminiumsulfat aus metallischem Al.* Al-Metall wird in $H_2SO_4 + AlCl_3$ unter ständiger Kühlung gelöst. Nach vollständiger Auflsg. des Al bringt man die Lsg. zum Auskrystallisieren. Das $Al_2(SO_4)_3$ wird abfiltriert u. die $AlCl_3$-haltige Mutterlauge mit H_2SO_4-Zusatz wieder zum Auflösen von Al benutzt. (**Belg. P. 474 148**, ausg. Juli 1947.) Kalix. 6135

* **Giuseppe Muzzo**, *Gewinnung von K-Aluminat aus Leucit. Leucit* wird mit konz. HNO_3 erhitzt u. das aus $Al(NO_3)_3 + KNO_3$ bestehende Reaktionsprod. bis zur Bldg. von $KAlO_2$ calciniert, wobei das entweichende N_2O_5 aufgefangen u. wiederverwendet wird. Das $KAlO_2$ wird ausgelaugt u. zur Herst. von $Al(OH)_3$ mit Hilfe von CO_2 verwendet. (**It. P. 424 798**, ausg. 2/9. 1947.) Kalix. 6135

American Cyanamid Co., übert. von: **Winfred J. Cauwenberg**, Piney River, und **Leif Aagaard**, Amherst, Pa., V. St. A., *Herstellung von Rutil aus Titandioxyd.* Gefälltes TiO_2-Hydrat, das die Anatasmodifikation darstellt, kann in Rutil umgewandelt werden, wenn man eine heiße $TiSO_4$-Lsg. einer heißen Alkalilsg. in solcher Menge zusetzt, daß die Lsg. eine Acidität von 40% behält, das ausgefällte Hydrat in ein Titanat umwandelt, dieses mit einer einbas. Säure zum Alkalisalz dieser Säure umsetzt u. das Gemisch 1 Stde. kocht. Der Nd. besteht dann ausschließlich aus Rutil. Man löst z. B. 10 g $Ca(OH)_2$ in 3 Liter kochendem W. u. setzt im Verlaufe von 10 Min. eine 60° warme Lsg. von bas. Titansulfat zu, die 150 g TiO_2 enthält. Nach 5 Min. langem Kochen ist das gesamte Ti ausgefällt. Es wird dann etwa 6 Stdn. mit der 1—5 fachen, vorzugsweise der $1^1/_2$ fachen Menge festem NaOH auf 80—100° erhitzt, mit W. ausgewaschen u. mit HCl oder HNO_3 zur Neutralisierung des Alkalis behandelt, zweckmäßig mit 20—50% Überschuß. Dann wird mit W. verd. u. 1 Stde. gekocht. Hierbei wird der Nd. restlos in Rutil verwandelt. (**A. P. 2 433 597** vom 31/1. 1942, ausg. 30/12. 1947.)
Kalix. 6141

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

G. N. Duderow, *Zur Methodik der Bestimmung der Zerreißfestigkeit keramischer Materialien.* Vf. beschreibt Verss., bei welchen variiert wird: 1. die Zus. der *keram. M.* ausgedrückt durch die Segersche Formel, u. zwar 5 solcher MM.; 2. die Form des Prüfstücks: es ist teils die gewöhnliche Biscuitform (flache 8), teils ein Rotationskörper dieser 8-Form; 3. Zwischenlagen (zwischen Greifzange u. Prüfstück). Die Ergebnisse sind in Zahlenangaben in Tabellen eingetragen; es läßt sich daraus entnehmen, daß die Zus. der keram. M. einen starken Einfl. aufwies; sodann erwiesen sich die flachen Prüfformen zwar als einfacher in der Herst., die Ergebnisse jedoch fielen damit stärker schwankend aus als bei den Rotationskörpern, die Erscheinung des Verziehens war an ihnen auch häufiger zu beobachten. Talkgeh. begünstigte das Verziehen beim Brennen. Die Rotationsform ist daher mehr zu empfehlen. Zwischenlagen von Blattkautschuk (3 mm) verminderten die Festigkeitszahlen stark, Blattblei auch etwas, Preßkarton u. Zeichenpapier (3 Blatt) verfälschten die Meßergebnisse. Kautschuk u. Pb sind daher an Stelle des Schleifens nicht zu empfehlen. Die Festigkeit der Proben war für den App. Frühling-Michaelis zu hoch, Vf. konstruierte daher einen Sonderapparat. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 211—13. Febr. 1947. Chem.-technolog. Mendelejew-Inst.)
v. Wilpert. 6206

I. L. Bril, *Zur Methodik der Bestimmung der chemischen Widerstandsfähigkeit des Glases.* Die übliche Bestimmungsart (die Oberfläche des Prüfstücks oder gepulvertes Glas mit W. behandeln u. dann die Alkalität titrieren) gibt ungenaue, nicht gut reproduzierbare Resultate u. eignet sich nicht zur Unters. neutraler Gläser. Ein objektiveres Verf. besteht in der Best. der Leitfähigkeit einer wss. Lsg., nachdem damit das Glas ausgelaugt worden ist. Am empfehlenswertesten ist jedoch die Best. des p_H der in Verb. mit dem Prüfglas gehaltenen Lösung. Die klass. H-Elektrode ist hierzu ungeeignet (unzuverlässige Angaben in Ggw. von NH_3, CO_2, O_2, Oxydoreduktionsmittel, langsame Einstellung des Gleichgewichts), auch Glaselektroden sind nicht zu empfehlen. Am geeignetsten ist die Chinhydronelektrode. Das Auslaugen erfolgt besser mit verd. Säure, z. B. 0,02nH_2SO_4. Vf. verwandte eine 0,0001nH_2SO_4 (mit welcher bei der Auslaugung eine Änderung um p_H 0,52 erfolgte, die Schlußanzeige p_H 4,34 liegt im Chinhydronanzeigegebiet). (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 1053—55. Sept. 1947. Moskau, Chem.-technolog. Mendelejew-Inst.)
v. Wilpert. 6242

—, *Spektralanalyse von Portlandzement.* Die bisher nur für die Alkalimetalle im Zement angewandte spektralanalyt. Untersuchungsmeth. konnte zu einer solchen für alle Bestandteile erweitert werden. Hierzu wird eine Probe zusammen mit *Graphit* u. geringen Mengen von *Kobalt-* u. *Kaliumnitrat* zu einer Tablette von $^1/_2$ in. Durchmesser u. $^1/_8$ in. Dicke gepreßt u. als Elektrode zusammen mit einer solchen aus reinem Graphit zur Erzeugung eines intermittierenden Lichtbogens benutzt. Das Spektr. wird photographiert u. mit dem einer chem. analysierten Standardzementprobe verglichen. Der Co-Zusatz dient als Bezugseinheit für die quantitative Messung der nur in Spuren vorhandenen Elemente, indem die Intensität ihrer Spektrallinien mit der von Co verglichen wird, KNO_3 wird in bekannter Menge als Überschuß zum Ausgleich der üblichen starken Schwankungen im Alkaligeh. des Zements benutzt, u. Graphit dient dazu, dem Zement eine genügende elektr. Leitfähigkeit zu verleihen. Mit Hilfe dieser Meth. können Al, Fe, Mg, Mn, Ti, K, Na u. Li quantitativ bestimmt werden, die Best. erfordert etwa 1 Stunde. (J. Franklin Inst. **243**. 329—30. April 1947. U. S. Nat. Bureau of Standards.)
Kalix. 6252

Morris U. Cohen, Brooklyn, und **Joseph Steigmann,** New York, N. Y., V. St. A., *Reflexmindernde Überzüge für Glas.* Das Glas wird durch Tauchen oder Spritzen mit einer dünnen Schicht einer klaren wss. Lsg. von *Alkalisilicat, Alkalimetasilicat, Alkylsilicat, Siliciumtetrachlorid* oder *Silicomethan* (SiH_4) überzogen, deren Geh. an SiO_2 0,7—2,0 Gew.-% beträgt, wobei die Schichtdicke in an sich bekannter Weise, z. B. durch Eintauchen u. Herausziehen, mit bestimmter geringer Geschwindigkeit, geregelt wird. Zur Erhöhung der mechan. Widerstandsfähigkeit u. Verhinderung von Trübung im Laufe der Zeit können der SiO_2-Lsg. noch *Phosphate, Borate, Wolframate,* lösl. *Ca-, Al-* u. *Pb-Salze* sowie Netzmittel u. Puffersubstanzen zugesetzt werden. (**A. P. 2 428 357** vom 15/10. 1942, ausg. 7/10. 1947.) Kalix. 6201

Ignaz Kreidl und **Werner Kreidl,** V. St. A., *Anwendung gasförmiger Trübungsmittel für Emaillen und Glasuren,* dad. gek., daß man sie an stark poröse Stoffe, bes. anorgan. Gele mit einem maximalen durchschnittlichen Porendurchmesser von $1 \cdot 10^{-4}$ cm u. einem Porenvol. von mindestens 70%, adsorbiert. Sehr geeignet sind Aerogele von Oxyden von Si, Th, Zr u. seltenen Erden u. das Zwischenprod. des „Vycor"-Glases. Dieses an SiO_2 sehr reiche Glas wird aus Borosilicatgläsern erhalten, die die Tendenz haben, nicht mischbare Phasen zu bilden, nämlich eine an B_2O_3 reiche u. eine zu mehr als 90% aus SiO_2 bestehende Phase. Jene kann mit Säuren unter Bldg. eines Aerosols herausgewaschen werden. Als Trübungsmittel kann man höhermol., organ. Stoffe, z. B. Farbstoffe, Teer, Pech, u. andere gasbildende Substanzen verwenden. — Beispiele. (**F. P. 922 534** vom 18/2. 1946, ausg. 11/6. 1947.) Donle. 6213

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: **Lewis D. Gittings,** Anniston, Ala., V. St. A., *Weiße opake und opalisierende Glasuren und Emails.* Zur Herst. einer weißen opaken Glasur werden z. B. 103 (Gew.-Teile) Bleiweiß, 25 Schlämmkreide, 111 Feldspat, 12 Zinkoxyd, 13 Kaolin, 27 Flint u. 45 Aluminiummetaphosphat in einer Porzellanmühle mit etwa $^1/_2$ Pinte W. 45 Min. vermahlen. Die vermahlene Mischung wird durchgeseiht durch Batist von 120 Maschen u. man läßt dann die M. sich absetzen. Das klare W. wird abgegossen. In diese so erhaltene Rohglasur werden die keram. Gegenstände eingetaucht u. dann in einem Muffelofen bei 1200° gebrannt. Es hat sich eine feste, glänzende, weiße, opake Glasur auf der Oberfläche des keram. Körpers gebildet. Zur Herst. von weißen, opaken Emails werden 195,0 (Gew.-Teile) Kalifeldspat, 27,5 Natriumcarbonat, 17,5 Natriumnitrat, 125,0 Borax, 35,0 Bariumcarbonat, 42,5 Zinkoxyd, 42,5 Mennige, 15,0 Calciumcarbonat, 36,5 Flußspat u. 45,0 Aluminiummetaphosphat geschmolzen, gedämpft, getrocknet u. vermahlen. Die M. wird dann auf die Eisen- oder Metallgegenstände aufgebracht u. bei 726° gebrannt. Es wird ein Email von guter Opazität, Farbe u. Glanz erhalten. (**A. P. 2 423 971** vom 8/4. 1944, ausg. 15/7. 1947.) Bewersdorf. 6213

Soc. L'Électro-Réfractaire, Frankreich, *Gießen von feuerfesten Massen, die frei von größeren Hohlräumen sind.* Man teilt den beim Abkühlen der Schmelze durch Krystallisation verursachten Vol.-Verlust auf eine große Anzahl nicht miteinander kommunizierender Zellen auf, die so klein sind, daß in die Verfahrensprodd., wenn man sie als Auskleidungsmaterial von Schmelzöfen verwendet, Schmelzflüsse nicht eindringen können. Dieses Ergebnis wird dadurch erzielt, daß man die Schmelze im Gemisch mit einer Substanz erstarren läßt, die unter der Einw. der Hitze langsam Gase abgibt. Solche Stoffe sind bes. Sulfate, die zwischen 400 u. 1100° SO_3 abspalten, nämlich Al-, Zn-, Zr-, Ti-, Cr-, Fe-, Co-, Ni-, auch Be-Sulfat; ferner Oxyde, die bei diesen Tempp., ohne sich zu zers., verdampfen (ZnO; auch Salze, die, unter Zers. ZnO bilden). Die erforderliche Menge wird experimentell ermittelt. Der Durchmesser der Zellen beträgt ca. 0,3—0,5 mm. (**F. P. 922 954** vom 27/2. 1946, ausg. 24/6. 1947.) Donle. 6219

Titanium Alloy Mfg. Co., V. St. A., *Herstellung feuerfester zirkonhaltiger Formkörper nach dem slip casting- oder slip molding-Verfahren.* Die Formmassen dürfen keine Ca- u. Al-Verbb. enthalten, deren Wasserlöslichkeit mehr als 0,01 g/100 cm³ beträgt. Solche Verbb. sind $CaCO_3$ in Ggw. von CO_2, $CaSO_4$, Ca-Silicat in saurem oder alkal. Medium, $CaCl_2$, $Ca(OH)_2$ usw. Sie werden dadurch unschädlich gemacht, daß sie als krystallin. Ndd. ausgefällt werden, z. B. mit H_3PO_4 u. ihren Salzen, H_2SiF_6 u. Salzen, HF, Oxal-, Wein-, Äpfel-, Citronensäure in Ggw. von A., Harnstoffderivv. usw. Wo die Gefahr der Wiederauflsg. besteht (H_3PO_4, HF, H_2SiF_6), verwendet man die zur Ausfällung gerade ausreichende Menge u. hält das Gemisch bei p_H 6,5—7,5. Bes. bewähren sich Oxalsäure (I) u. die Pyrophosphate der Zus. $Na_4P_2O_7$ bis $Na_6P_4O_{13}$. Eine Vorbehandlung des slip mit HCl bis zum p_H 6,5—7,5 beschleunigt die erwünschte Wrkg. von I. Um das Ausblühen überschüssiger I auf den luftgetrockneten Formstücken zu verhindern, setzt man eine kleine Menge Gelatine oder bes. $B(OH)_3$ zu. Geringe

Mengen an Stoffen, die beim Brennen die Verglasung begünstigen, wie Ton, Kaolin, Sillimanit, Bentonit, Talk, erhöhen die Festigkeit der gebrannten Stücke. — Die erforderliche Menge an I beträgt 0,5—5%. — Z. B. wird körniger, mindestens 99%ig. Zirkon mit W. bis auf eine Feinheit von mindestens 325 Maschen gemahlen, der slip mit HCl auf p_H 6,5—7,5 gestellt, getrocknet u. zerkleinert. Dann mischt man 25 lbs. der M. mit 1850 cm³ 5%ig. I-Lsg., siebt, gießt in eine Gipsform u. brennt die getrockneten Stücke bei 1510°. — Weitere Beispiele. (**F. P. 919 897** vom 9/1. 1946, ausg. 20/3. 1947.) DONLE. 6219

Bird Machine Co., Walpole, Mass., übert. von: **Frank A. Downes**, Westport, Conn., V. St. A., *Zementherstellung.* Zur Naßherst. von Zement wird aus den Rohmaterialien ein möglichst dicker Brei gebildet, der direkt zur Herst. von Klinkern im Brennofen Verwendung findet. Die Einzelteilchen sind zu feinsten Korngrößen zermahlen. Der W.-Geh. wird nicht größer genommen, als zur wirksamen Vermahlung in einer Kugelmühle erforderlich ist. Infolge solcher Maßnahmen wird die Verwendung eines Eindickers für den Rohschlamm überflüssig u. die Wirksamkeit des Zementbrennofens vergrößert. Z. B. werden Kalkstein, Ton, Mergel, Hochofenschlacke oder entsprechende andere Rohmaterialien zunächst bis zu einer Korngröße von $^1/_4$ bis zu $^1/_2$in. zerkleinert. Diese Stoffe werden dann mit W. zu einem Brei angemacht, der etwa 67% Festbestandteile enthalten soll. Der Brei wird in einer Kugelmühle fein zermahlen. Die zermahlene M. verläßt die Mühle als dicker Flüssigkeitsschlamm u. wird danach in einer Zentrifuge behandelt, um etwa noch vorhandene gröbere Festbestandteile (>100 Maschensieb) auszuscheiden. Der so erhaltene Schlamm enthält 65% Festbestandteile u. 35% Wasser. Er wird, nachdem gegebenenfalls noch andere erforderliche Stoffe eingemischt worden sind, im Brennofen zu Klinkern gebrannt, die dann zu dem gebrauchsfertigen Zement vermahlen werden. (**A. P. 2 424 746** vom 25/9. 1940, ausg. 29/7. 1947.) BEWERSDORF. 6223

American Aggregate Co., Kansas City, Mo., übert. von: **John B. Cleary**, Bothell, Wash., V. St. A., *Herstellung von poröser Tonmasse durch Brennen* zur Benutzung als Körnungszuschlag für zementartige Bindemittel zur Herst. von porösen Leichtkörpern. Tone enthalten u. a. Magnesium- u. Calciumcarbonat u. Eisenoxyde. Beim starken Erhitzen neigen die Tone zur Expansion unter Bldg. von Gasen, durch die dann poröses Material erhalten wird. Als kleine Anhäufungen kleinster Teilchen wird das Tonmaterial zunächst in Förderkästchen gebracht, die durch einen Teil eines drehbaren rohrförmigen Brennofens der Beheizungsflamme entgegengeführt werden. In dieser ersten Heizzone herrscht eine Temp. von 1200—1800° F (649—982°). Die Beheizungsflammen werden durch das drehbare Rohr des Ofens in Richtung der Längsachse geworfen. Das Material gelangt dadurch allmählich in immer heißere Abschnitte des Ofens. Bei Beginn des heißesten Ofenrohrabschnittes, in dem Tempp. von 1500—2500° F (816—1371° C) vorherrschen, ist das Tonmaterial bereits im Sinterstadium u. gelangt aus dem Kästchen nach unten. Es durchquert den heißesten Teil des Ofens in Form von kleinen Massenteilchen. Dabei gelangen die einzelnen Massenhäufchen mit der durchs Rohr streifenden Flamme in Berührung, wodurch zusätzliche starke Hitze erzeugt wird. Es erfolgt plötzliche Ausdehnung der Tonmasse unter Gasentw. u. Bldg. von Zellen im Innern der Masse. Das erhaltene poröse gesinterte Material wird, wenn erforderlich, noch weiter zerkleinert u. wird als Mörtelzuschlag für zementartige Bindemittel verwendet. Auf diese Weise werden brauchbare feste poröse Leichtkörper hergestellt. (**A. P. 2 430 601** vom 8/12. 1941, ausg. 11/11. 1947.) BEWERSDORF. 6229

Carborundum Co., Norman Pierce Robie und **Osborne L. Mahlman**, V. St. A., *Herstellung von Schleifkörpern.* Man verwendet als Bindemittel für die Schleifkörner ein Polymerisationsprod. eines ungesätt., aus einer Polycarbonsäure u. einem ungesätt. Alkohol herrührenden Esters oder eines aus einer ungesätt. Säure u. einem mehrwertigen Alkohol erhältlichen Esters, z. B. *Phthalsäurediallylester* (I), *Fumar-* oder *Maleinsäureglycerinester* usw. Man mischt die Körner mit dem Monomeren, formt das Gemisch u. polymerisiert dann. Nach einer Variante des Verf. besteht das Bindemittel aus dem Reaktionsprod. des Gemenges eines der erwähnten Ester mit einer monomeren, ungesätt. Substanz (*Vinylacetat, Styrol* u. dgl.). Da bei der Harzbldg. keine gasförmigen Nebenprodd. auftreten, können sehr kompakte Fabrikate (*Wetzsteine, Schleifmittel für Glaslinsen usw.*) hergestellt werden; doch eignen sich die Massen wegen ihrer anfangs fl. Beschaffenheit auch für die Erzeugung von *Schleifpapier usw.* — Z. B. erwärmt man ein Gemisch von 2,1 g Benzoylperoxyd u. 70 g monomerem I auf 50°, rührt 153 g Schleifpulver (calcinierte Tonerde „KHM") ein, formt die M. um einen Stahlkern u. erhitzt sie insgesamt 24 Stdn. auf 71,1—87,7°. Schleifkörper für Stahl. — Weitere Beispiele. (**F. P. 925 686** vom 16/4. 1946, ausg. 10/9. 1947. A. Priorr. 6/11. 1941 u. 15/5. 1944.) DONLE. 6239

Minnesota Mining & Mfg. Co., V. St. A., *Klebmassen*, enthaltend einen in W. lösl., koll. Klebstoff, wie Hautleim (I), u. eine geringere, aber beträchtliche Menge (10—45%) einer fein verteilten u. dispergierten, organ. M., wie Kolophonium (II), hydriertes oder anderweitig modifiziertes Kolophonium, Gilsonit, Celluloseester oder -äther, Thiokol, Kautschuk, Alkydharze u. a. m. Der Klebstoff soll die kontinuierliche Phase u. die bei n. Temp. feste, organ. Verb. die disperse Phase bilden. — Z. B. werden 30 (Teile) I in 30 W. gelöst, die Lsg. auf 65—70° erwärmt; dann rührt man langsam 10 geschmolzenes II ein u. fügt 30 W. zu. — Die Prodd. werden bes. für die *Herst. von Schleifkörpern* verwendet. Beispiele. (F. P. 922 668 vom 21/2. 1946, ausg. 16/6. 1947. Donle. 6239

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

N. I. Gorbunow und **I. G. Zjurupa**, *Zur Frage der ungleichmäßigen Konzentration einer aus lehmhaltigen Mineralien und Böden erhaltenen Lösung.* Die Konz. einer aus lehmhaltigen Mineralien u. Böden durch Auspressen erhaltenen Lsg. ist nicht gleichbleibend, sondern steigt (beim Verhältnis fl.: feste Phase 1 : 1; 0,5 : 1; 0,2 : 1) bei Drucksteigerung langsam an, erreicht ein Maximum u. sinkt wieder ab. — Diese Ungleichmäßigkeit der Konzz. hat nach Vff. eine große Bedeutung für die Pflanzenernährung u. die Salzdynamik im Boden. (Почвоведение [Pedology] **1947**. 167—71. Moskau, Inst. für Bodenforschung der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. Pezold. 6300

N. A. Katschinski, *Über die Struktur des Bodens, sein Verhalten dem Wasser gegenüber und die Art seiner Porosität.* Nach Behandlung der agrotechn. günstigen Bodenstruktur u. der im Boden verlaufenden aeroben u. anaeroben Prozesse wendet sich Vf. den Formen zu, in denen das W. im Boden vorkommt. Es wird eine neue, erweiterte Unterteilung vorgeschlagen u. die Fähigkeit des Bodens, W. hochzusaugen, besprochen. (Почвоведение [Pedology] **1947**. 336—48. Juni. Moskau, Staatl. Univ., Lehrst. für Physik u. Bodenmelioration u. Bodeninst. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Physik u. Bodentechnol.) Leutwein. 6302

Slawomir Miklaschewski, *Zur Frage der Wasserbewegung im Boden.* Die Ermittlung der Wasserbewegung im Boden, die für alle physikal., chem. u. biol. Prozesse im Boden äußerst wichtig ist, bereitet Schwierigkeiten. Vf. weist auf die von Stankewitsch ausgearbeitete, auf elektr. Resonanz beruhende Meth. hin, die keine Entnahme von Bodenproben erfordert u. die mengen- u. schichtungsmäßige Bewegung des W. im Boden feststellen läßt ohne Zerstörung der Bodenstruktur. (Почвоведение [Pedology] **1947**. 304—07. Mai. Warschau.) Leutwein. 6302

Pierre Dellenbach, *Einfluß der Bewässerung auf die Durchdringbarkeit von Bewässerungsböden. (Syndikat für Kanalbewässerung in Canet [Hérault]).* Zu starke Bewässerung kann die Bodendurchdringbarkeit ungünstig beeinflussen. Durch ständige Beobachtung muß erreicht werden, daß durch ein Minimum an Wasserzufuhr ein Maximum im Ertrag erzielt wird. (Ann. Ecole nat. Agric. Montpellier [N. S.] **27**. 315—21. Dez. 1947. Montpellier, Ecole nat. d'Agric.) Grimme. 6302

W. A. Kowda und **T. A. Lobanowa**, *Bodenbefestigung durch Calcinierung und Erwärmung.* Vf. untersuchten den Einfl. therm. Behandlung bei verschied. Tempp. auf 11 den Hauptbodentypen der UdSSR entnommene Proben. Nach ihrem Verh. bei der therm. Behandlung lassen sich die Böden in 5 Gruppen einteilen. Die bei der therm. Behandlung in den Böden vorgehenden Veränderungen, sowie der Einfl. der Bodenfeuchtigkeit auf das Ergebnis werden beschrieben. In der Praxis sollte die Bodenfestigungsmeth. bei niedriger Bodenfeuchtigkeit angewandt werden, bei höherer Feuchtigkeit aber muß die Temp. höher u. bes. die Einwirkungsdauer länger sein. (Почвоведение [Pedology] **1947**. 293—303. Mai.) Leutwein. 6302

A. I. Perelman, *Erfahrungen über die Anwendung thermochemischer Methoden bei der Bodenforschung.* In der Bodenforschung ist bisher die thermochem. Meth. kaum angewendet worden. Vf. versucht, die Energetik der wichtigsten im Boden sich abspielenden Rkk., nämlich die Wechselwirkung zwischen der festen Bodenphase u. den H^+-Ionen der Bodenflüssigkeit zu kennzeichnen. Es wird festgestellt, daß bei Wechselwrkg. zwischen Schwarzerde u. 0,05n HCl Wärme frei wird. Wirken die H^+-Ionen auf mit verschied. Kationen (Li^+, Na^+, K^+, Ca^{++}, Mg^{++}, Ba^{++}) gesättigte Schwarzerde ein, so ist die entstehende Wärmemenge abhängig von der Art der Austauschkationen. Diese therm. Wechselwrkg. muß verschied. Ursachen haben u. kann nicht allein auf die Austauschrk. zwischen adsorbierenden Kationen u. H^+-Ionen zurückgeführt werden. (Почвоведение [Pedology] **1947**. 287—92. Mai.) Leutwein. 6304

O. A. Grabowskaja, *Über die mineralogische Art der Salze und ihre Umwandlungen bei der Versalzung der Böden der Wachschebene.* Ziel vorliegender Arbeit war die Klärung der für die Kenntnis des Versalzungsprozesses der Böden in der Wachschebene wichtigen Frage, in welcher Form — fest oder körnig — die Salze im Boden vorhanden sind. Vf. hat die chem. Analyse u. mineral. Best. der Salze durchgeführt u. gibt eine Erklärung für deren Entstehung u. saisonbedingte Umwandlungen. Aus dem Ergebnis der Unterss. zieht Vf. Schlüsse über den Versalzungsprozeß im genannten Gebiet. (Почвоведение [Pedology] **1947.** 349—54. Juni. Wachsches Boden-Meliorations-Inst. der Tadshikistan-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Leutwein. 6304

M. L. Jackson und **S. C. Chang,** *Die Retention von wasserfreiem Ammoniak durch Böden in Abhängigkeit von Anwendungstiefe, Bodentextur, Feuchtigkeitsgehalt, p_H-Wert und Ackerkrume.* In ein 800-ccm-Becherglas wird ca. 1 kg Bodenmaterial gegeben, in der Mitte mit einem Zuleitungsrohr versehen, das in verschied. Tiefe eingesetzt wird, das Ganze in einen Vakuumexsikkator gebracht, mittels Pipette wasserfreies NH_3 in das Rohr eingeführt u. dieses mit Stopfen verschlossen. Nach 12maligem Wechsel von Evakuieren u. Luftzuleitung (je 30 Min.) wird das abgepumpte NH_3 in einer Säurevorlage aufgefangen u. die überschüssige Säure mit n-NaOH zurücktitriert. Resultate: 1. Boden von mittlerer Textur, Feuchtigkeitsgeh. u. p_H-Wert absorbiert sämtliches NH_3 augenblicklich bei wenig Verdunstungsverlust, wenn NH_3 in Mengen von 60 lbs. N/acre in einer Tiefe von 1—2 in. angewandt wird. 2. Boden von grober Textur (Plainfield-sand) hält in feuchtem u. trockenem Zustand NH_3 fast ebenso wirksam zurück. 3. Erhöhung des p_H-Wertes durch Ggw. von freiem Kalk oder Na_2CO_3 verhindert nicht die wirksame Aufnahme des NH_3 durch den feldfeuchten Boden bei Zugabe in 2—4 in. Tiefe, auch wenn 600 lbs.N/acre angewendet werden. 4. Grobe Ackerkrume (Aggregate 2—6 mm Durchmesser) zeigt fast ebenso gute Sorption wie feiner Boden (weniger als 2 mm). Sogar lufttrockner Boden absorbiert augenblicklich sein 3faches Raumvol. an NH_3. (J. Amer. Soc. Agronom. **39.** 623—33. Juli 1947. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Agric. Exp. Stat.) Scheifele. 6304

Stephen J. Toth, *Freigabe von adsorbiertem Kalium, Calcium, Magnesium und Barium aus einem Bodenkolloid unter dem Einfluß der Natur der Säurebindung.* Untersucht wurde die Freigabe von adsorbiertem Ca, Mg, Ba u. K von unbehandeltem, phosphatiertem, silicatiertem u. huminiertem Sassafras Tonkolloid. Die Vorbehandlung erfolgte derart, daß ungefähr 200 g elektrodialysiertes Kolloid durch mechan. Rühren suspendiert wurden in 4 Liter dest. W., das H_3PO_4, Na_2SiO_3 + HCl oder Na-Humat + HCl enthielt. Resultate: Die Kationenretention wurde durch die Behandlung beeinflußt. Während die n. Reihenfolge Mg> Ba> Ca> K war, war sie bei Phosphatierung Ba> Mg> Ca> K, u. bei Silicatisierung Mg> Ba> K> Ca. Die Leitfähigkeit der überstehenden Fl. war bei behandelten kationengesätt. Koll. im allg. höher als bei unbehandelten von äquivalentem Kationengehalt. Hydrolyse von Ca, M gu. K aus den behandelten Koll. war größer als aus den unbehandelten, bei Ba jedoch geringer. Die Reihenfolge des Ersatzes durch H-Ionen bei äquivalenten Kationengehh. war K> Ca> Mg> Ba. Die Freigabe von adsorbiertem Ca, Mg, Ba u. K durch Elektrodialyse war unter Normalbedingungen bei den behandelten Koll. größer als bei den unbehandelten. (Soil Sci. **63.** 141—50. Febr. 1947. New Jersey Agric. Exp. Stat.) Scheifele. 6304

Daniel I. Arnon und **Karl A. Grossenbacher,** *Nährkultur von Ertragspflanzen unter Verwendung synthetischer Ionenaustauschstoffe.* Untersucht wurde der Anbau von Ertragspflanzen in Sandkulturen, wobei die Nährstoffe von ionenaustauschenden Kunstharzen (Amberlite), Phenol-Formaldehyd-Harz als Kationenaustauscher u. Amin-Formaldehyd-Harz als Anionenaustauscher, geliefert wurden. Tomate u. Lattich dienten als Indicatorpflanzen, die in großen, oberflächlich bewässerten sowie in kleinen, von unten bewässerten Kulturbeeten gezogen wurden. Chem. untersucht wurden die Auszüge der verschied. Kulturen sowie Blätter, Stengel u. Früchte der unter verschied. Bedingungen gezogenen Pflanzen. Hauptsächlich wurden zwei Nährstoffkombinationen untersucht, wobei a) sämtliche Ionen in adsorbierter Form geliefert, u. b) K u. N durch tägliche Zugabe einer verd. KNO_3-Lsg. u. die anderen Nährstoffe wie in a geliefert wurden. Bei Behandlung a waren Ca u. Mg nicht für die Pflanze verfügbar, während b gutes Wachstum u. Fruchtertrag gab. In Meth. b wurden K-Amberlite u. Amberlite-NO_3 weggelassen. (Soil Sci. **63.** 159—80. März 1947. Berkeley, Univ. of California.) Scheifele. 6304

L. Je. Noworossowa, N. P. Remesow und **N. N. Ssuschkina,** *Die Zerstörung von Aluminiumsilicaten durch Bodenbakterien.* Bei der Bldg. verschied. Bodenarten werden *Al-Silicate,* darunter auch *Feldspat* u. *Kaolinit,* zerstört. Vff. untersuchen eine Reihe dieser Verbb., die sie z. T. in Nährböden halten, die mit Bodenbakterien infiziert waren.

Nach etwa 2 Monaten ist eine weitgehende Zers. der Mineralien durch Bakterien festzustellen. Es wird ein schleimbildendes Stäbchen aus diesen Kulturen isoliert. Vff. halten damit für erwiesen, daß Bakterien eine wichtige Rolle bei der Bldg. des Bodens spielen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **58**. 655—58. 1/11. 47. Moskau, Staatl. Lomonossow-Univ.) du Mans. 6304

M. M. Kononowa, *Hauptergebnisse der Untersuchungen auf dem Gebiete des Bodenhumus in den UdSSR in den letzten 30 Jahren.* Die Unterss. erstreckten sich auf die verschied. Humusarten, ihre Natur u. Eigg., ihre Bldg. u. auf die Wechselwrkg. von organ. Stoffen u. Bodenstruktur. (Почвоведение [Pedology] **1947**. 590—99. Okt. Akad. der Wiss. der UdSSR, Dokutschajew-Inst. für Bodenkunde.) Förster. 6304

Wallace H. Fuller, *Decarboxylierungsgeschwindigkeit von Urongruppen in organischer Bodensubstanz, Pflanzenschleimen bekannter Konstitution, Pflanzenmaterialien und Mikrobenstoffen.* Untersucht wurde die Decarboxylierungsgeschwindigkeit der Urongruppen von organ. Bodensubstanzen, Pflanzenmaterialien, Pektin, reinen Kulturen von Sporocytophaga myxococcoides u. Rhizobium trifolium. Beim Kochen mit 12%. HCl war die Geschwindigkeit der CO_2-Entw. von organ. Bodenmaterial am größten in den ersten 15 Min. nach Erreichung einer Temp. von 135°, darauf fiel sie plötzlich ab u. senkte sich allmählich weiter während der Digerierung. Bei Oberflächenböden mit ca. 9—23% Uron-C war die CO_2-Entw. gemäßigter als bei Tiefenböden mit 19—30% Uron-C. Das Polygalacturonid von reinem Citronenpektin u. die Glucuronsäure von Mesquite gum decarboxylierten anfänglich etwas langsamer als organ. Bodenmaterial, obwohl die allg. Form der Geschwindigkeitskurven nicht sehr verschieden war. Die Decarboxylierungsgeschwindigkeit der Uroneinheiten von natürlichem oder pektinextrahiertem Pflanzenmaterial war ganz ähnlich der der Pflanzenschleime. Das Mengenverhältnis von Uron-C zu organ. C war bei natürlichem Pflanzenmaterial viel niedriger als bei organ. Bodensubstanz. Bei mikrob. Abbau der verschied. Pflanzenstoffe tritt innerhalb der ersten 5 Tage der stärkste Verlust an Uroneinheiten ein, doch überwiegt dann der gesamte Gewichtsverlust, so daß beim Abbau tatsächlich eine Anreicherung an Uron-C stattfindet. Die Decarboxylierungsgeschwindigkeit der Urone von Bakterienschleimen ist sehr ähnlich der der organ. Bodensubstanz. (Soil Sci. **64**. 183—97. Sept. 1947. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Bur. Plant Ind.) Scheifele. 6304

J. Reinhold, *Die Wirkung des Biophosphat-Phosphatogens und des Biophos als Kompostzusatz.* Vf. veröffentlicht die Prüfungsergebnisse der von der Chemischen Fabrik in Rendsburg hergestellten Kompostierungsmittel Biophosphat-Phosphatogen (A) u. Biophos (B), die den Rotteprozeß beschleunigen, das Umsetzen ersparen u. die Unkrautsamen unschädlich machen sollen. — Schrumpfungs- u. Festigkeitsmessungen ergaben keine eindeutigen Hinweise auf eine schnellere Zersetzung. Dagegen war die CO_2-Entw. bei den „umgesetzten" Komposthaufen u. denen mit „Komposterdezusatz" größer als bei den unbehandelten u. denen mit A- u. B-Zusatz. Ähnlich verliefen die Keimzählungen. Die durch Zusätze von A u. B entstandene Temp. reichte nicht aus, um die Unkrautsamen abzutöten. Das C:N-Verhältnis unterschied sich nicht merklich von dem des unbehandelten Komposts. Die katalyt. Kraft beruht auf dem $KMnO_4$-Geh. des A. Eine geringe verbesserte Nitratbldg. war durch A u. B erfolgt. Auf die Cellulosezers. wirkte das Umsetzen teils fördernd, teils hemmend. Der N-Geh. wurde durch Umsetzen vermindert, jedoch nicht durch A u. B. Die P_2O_5- u. Kalkgehh. der Komposte waren bei A u. B am höchsten. Kaligeh. u. Bodenrk. wurden unwesentlich beeinflußt. Bei Gefäßverss. mit reinem Kompost fielen die Erträge zugunsten des A infolge seines $KMnO_4$-Geh. aus. Feldverss. zeigten keine Ertragsdifferenzen. Aus Wirtschaftlichkeitsgründen ist das Umsetzen billiger u. beim Rotteprozeß wirkungsvoller als der Zusatz von A u. B. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **39**. (**84**.) 258—79. 30/12. 1947. Pillnitz, Versuchs- u. Forschungsanst. für Gartenbau.) Hannemann. 6304

William H. Ross, *Der Einfluß von Düngemitteln auf die Förderung des Pflanzenwachstums.* Vf. folgert aus eigenen u. fremden Verss., daß Gras von gedüngten Weiden schmackhafter ist u. vom Weidevieh besser aufgenommen wird als solches von ungedüngten Weiden. Das Futter wird durch die Düngung vitamin- u. mineralstoffreicher u. läßt sich besser verheuen. (J. Assoc. off. agric. Chemists **30**. 26—35. 15/2. 1947. Beltsville Mo., US. Dep. of Agric.) Grimme. 6308

S. Gericke, *Untersuchungen über das Ertragsgesetz.* III. Mitt. (II. vgl. C. **19**˙8. II. 434) Bei Getreide führen steigende N-Gaben regelmäßig zu abnehmenden Höchstertragswerten. Als Ursache nimmt Vf. physiol. Störungen innerhalb der Pflanze an u. bezeichnet sie als „negative Wachstumsfaktoren", die den Wirkungsfaktor c bei kleiner N-Menge größer u. bei hoher N-Gabe kleiner erscheinen lassen. Hackfrüchte

zeigen diese Erscheinung nicht, so daß c bei 40—100 kg N/ha konstant bleibt. Aus der Berechnung über die aufnehmbare N-Menge „b" (vgl. C. **1948**. I. 850) geht hervor, daß Getreideböden etwa 50% N weniger enthalten als Hackfruchtböden (Stallmist zu Hackfrucht). Grundsätzlich trifft das Ertragsgesetz auch für N zu, wenn berücksichtigt wird, daß der Faktor c beim Getreide je nach Empfindlichkeit der Pflanzenart auf bestimmte N-Mengen eine gewisse Einschränkung erfährt. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **39**. (84.) 245—258. 30/12. 1947. Berlin-Dahlem.)
Hannemann. 6308

H. P. Cooper, W. R. Paden und **W. H. Garman**, *Einige Faktoren, welche die Verfügbarkeit von Magnesium im Boden und den Magnesiumgehalt gewisser Erntepflanzen beeinflussen.* Nach vorliegenden Unterss. ist Mg als Bestandteil des Chlorophylls ein wirksames Agens bei der Synth. von Kohlenhydraten. Erntepflanzen mit relativ hohem Mg-Geh., wie Kartoffel, Tabak, Tomate, liefern oft höhere Erträge bei Darreichung von Mg in Mischdüngern. Zugabe großer Mengen von Sulfaten, Chloriden oder Nitraten erhöht die Löslichkeit des Mg im Boden u. führt zu starkem Verlust an Mg durch Auslaugen in regenreichen Gebieten. Bei ertragreichen Erntepflanzen mit kurzer Wachsdauer (Tabak, Baumwolle, Kartoffel, gewisse Gemüse) dürfte eine Gabe von 20 bis 30 lbs. lösl. Mg-Salzen (als MgO)/acre den jährlichen Mg-Bedarf der meisten Böden befriedigen. (Soil Sci. **63**. 27—41. Jan. 1947. South Carolina Agric. Exp. Stat.)
Scheifele. 6308

Je. D. Nowikowa, *Der Einfluß von mineralischem Dünger auf die Auspflanzung und Ernte von Tomaten in offenem Gelände.* Nährstoffe u. ihre Dosen beeinflussen junge Tomatenpflanzen, während ihres gesamten Entwicklungscyclus; sie beschleunigen die Wachstumsprozesse u. die Rkk., die den Übergang der Pflanze aus der Phase des vegetativen Wachstums in die der Reproduktion bedingen. Der Übergang der Pflanze von der vegetativen Wachstumsperiode zur Knospen- u. Blütenbldg. hängt zusammen mit dem Eintreten relativ hoher P-Mengen in die junge Pflanze. Die günstigste NPK-Dosis ist das Hellriegelsche Gemisch mit dreifacher N-Menge (0,225 g wirksamer Substanz pro 1 kg Boden bzw. 2 Pflanzen); das optimale Verhältnis der Elemente beträgt hierbei $N_{0,25}P_{0,93}K_{0,54}$ g pro kg Boden bzw. 2 Pflanzen. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] **12**. Nr. 4. 26—31. 1947. Timirjasew-Akad., Versuchsstat. für Gemüsebau.)
v. Pezold. 6308

Pastac und **Valentine Driguet**, *Ein einfaches Problem der Makrobiotik. Lebensverlängerung von Schnittblumen.* Bericht über Verss. mit Dahlien. Beim n. Verblühen an der Staude findet vor allem eine merkliche Farbenänderung statt, u. zwar nach blaugrünen Tönen. Das gleiche ist der Fall bei Schnittblumen, das heißt alle Dahlien enthalten einen Farbstoff, welcher beim Verblühen in Gelb umschlägt (Grün ist die Mischfarbe von Blau u. Gelb). Beim Aufbewahren der Schnittdahlien in ganz verd. NH_3 bzw. Säure zeigte sich, daß in ersterem Medium die meisten Sorten grünstichig bzw. gelb werden, in saurem Medium mehr in Rot umschlagen. Rotblühende Sorten müssen sich also in saurem Medium länger halten. Weitere Verss. ergaben, daß die Säure (HNO_3) mit Vorteil als Salz angewendet wird, z. B. als $Ca(NO_3)_2$ u. als $AgNO_3$. Die farbkonservierende Säure entsteht hydrolyt. u. wird vom Pflanzensaft aufgenommen, während das Kation das Außenmilieu alkalisiert. (C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France **33**. 625—26. 1947.)
Grimme. 6310

O. Schlumberger, *Die Feinde unserer Wintersaaten.* Neben Witterungsschäden werden erwähnt der Schneeschimmel (Beizung des Saatgutes), die Brandkrankheiten (verschied. Saatgutbeizverff. bes. mit Hg-haltigen Mitteln, Heißwasserbeizung bei Flugbrand), die Rostkrankheiten, die Fritfliege, die Getreideblumenfliege u. der Rapserdfloh u. Rapsglanzkäfer (bei den beiden letzteren Bestäubung mit *Gesarol*). (Dtsch. Landwirtsch. **1**. 152—53. Okt./Nov. 1947. Berlin-Dahlem, Biol. Zentralanstalt für Land- u. Forstwirtschaft.)
Barz. 6312

L. P. Reitz, E. D. Hansing, F. E. Davidson und **Anna E. Decker**, *Keimfähigkeit und Saatbehandlung von Flachs.* Verss. an 2049 Saatproben von Kansasflachs ergaben eine jährliche Schwankung von 18% in der mittleren Keimfähigkeit; nasses Wetter im Juli u. anfangs August sowie verzögerte Ernte bedingten schlechte Keimung. Die Keimung von Linota- u. Redwing-Saat war bedeutend höher als die von Bison oder Viking. Günstige Wrkg. hatten die Saatgutbeizen: New Improved Ceresan, DuBay 1452-F, Aarasan, Spergon u. Phygon, die beiden ersten bes. in Mengen von 1 oz. per bushel, u. zwar war die Beizwrkg. bei gelbsamigen Varietäten (Viking, B. Golden) größer als bei braunsamigen (Linota, Bison, Redwing). New Improved Ceresan erhöhte merklich den Flachsertrag, u. zwar bei 1 oz. mehr als bei $^1/_2$ oz./bushel. (J. Amer.

Soc. Agronom. **39**. 959—70. Nov. 1947. Manhattan, Kan., Kansas Agric. Exp. Stat.) Scheifele. 6312

W. F. Jepson, *Ökonomische Bekämpfung der Rückfallfieberzecke in afrikanischen Häusern.* Die bisherigen Bekämpfungsmaßnahmen gegen Ornithodoros moubata, Murray sind unbefriedigend. Ein Vers. mit 0,5%ig. *Gammexan*zubereitung erwies sich erfolgversprechend. Leichtestes Einstäuben führte nach 4—6 Stdn. zu unkoordinierten Bewegungen, Gewichtsverlust durch 24 Stdn. von fast 10%, Verdunkelung der Färbung, schließlich Lähmung u. Tod. Bei älteren Tieren können bis zu 2 Monaten nach der Anwendung noch Extremitätenbewegungen wahrgenommen werden, bes. bei graviden Weibchen, doch schlüpften gelegte Eier nicht. 0,5%ig. Gammexanstaub auf Boden u. den unteren Teilchen der Wände bewährte sich in der Anwendung in Häusern. 3—4 lbs./ 1000 sq. ft. sind ausreichend. Anwendung in einer Ansiedlung mit 1200 Häusern brachte große Erleichterung. Der Erfolg auf die Rückfallfieberinfektion bleibt noch abzuwarten. (Nature [London] **160**. 874. 20/12. 1947. Morogoro, Tanganyika Territory, Dep. of Agricult., Entomol. Labor.) Junkmann. 6312

Je. Je. Schumakowitsch, *Chemische Dehelminthisation von Fäkalien auf der Viehweide als Mittel der Weidenprophylaxe gegen Strongylidose und Trichonematodose der Pferde.* Wesentlich für die Eindämmung der Strongylidose u. Trichonematodose der Pferde ist die Dehelminthisation der auf den Weiden liegenden Fäkalien. Für diesen Zweck eignen sich an Düngemitteln NH_4NO_3, KNO_3, $(NH_4)_2SO_4$, *KCl*, *Sylvinit*, *Montansalpeter*, *B-Mg-Dünger*, *Superphosphat* u. *NaCl*, an Desinfektionsmitteln u. Insekticiden *Formalin*lsg., *NaF*, $BaCl_2$ u. *NaOH*; durch *NaOH* kann allerdings die Weide vergiftet werden. *Naphthalin* (5%) ist hochwirksam, aber zu teuer. Die gelösten Stoffe werden alle 2—3 Tage (10—12% des Gewichts) auf die Fäkalien gestreut, bis die Strongylidenlarven das Inversionsstadium überschritten haben. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] **12**. Nr. 5. 40—45. 1947. Staatl. wiss. Skrjabin-Forschungsinst. für Helminthologie.) v. Pezold. 6312

Ephriam Hixson und **Martin H. Muma**, *Die Einwirkung von Benzolhexachlorid auf den Geschmack von Hühnerfleisch.* Bei Verwendung von Benzolhexachlorid als Insekticid wurde festgestellt, daß bei längerer Einw. das Hühnerfleisch prakt. infolge des penetranten Geschmacks ungenießbar wurde. (Science [New York] **106**. 422—23. 31/10. 1947. Nebraska, Univ., Entomology Dep.) Baertich. 6312

Earl E. Barnes, *Eine neue Methode zur Ermittlung der Oberfläche von Kalkdünger und anderen unlöslichen Calciumverbindungen.* Unlösl. Ca-Salz wird mit Oxalsäure behandelt, wobei sich ein Überzug von unlösl. Ca-Oxalat auf der Oberfläche bildet. Darauf wird die Probe durch Auswaschen von überschüssiger Oxalsäure befreit, das Ca-Oxalat mit Schwefelsäure zers. u. die freigewordene Oxalsäure mit n-K-Permanganat titriert. Der Oxalsäurewert gibt die relative Oberfläche der Probe. (Soil Sci. **63**. 285—89. April 1947. Ohio Agric. Exp. Stat.) Scheifele. 6322

J. F. Davis und **Kirk Lawton**, *Vergleich der Glaselektrode- und Indicatormethoden zur Bestimmung der p_H-Werte organischer Böden sowie Einfluß von Zeit, Boden–Wasser-Verhältnis und Lufttrocknung auf die Glaselektrodewerte.* An 50 Proben von Mistböden wurden die p_H-Werte ermittelt nach a) Glaselektrodemeth. u. b) Indicatormeth. nach La-Motte-Morgan (Phenolrot 7,0—8,6, Bromthymolblau 6,1—7,7, Chlorphenolrot 5,1—6,7, Bromkresolgrün 3,8—5,4, Bromphenolblau 3,1—4,7). Ermittelt wurden die Einfll. von Boden-Wasser-Verhältnis, Lufttrocknung u. Mischdauer von Boden u. W. auf die p_H-Ablesungen. Beide Methoden ergaben gut übereinstimmende Werte. Infolge der hohen Pufferfähigkeit des Mistes werden die Resultate von den genannten Faktoren nicht wesentlich beeinflußt. Genaue p_H-Werte von Mist ergibt die Glaselektrode bei einem Boden–Wasser-Volumenverhältnis von 1 : 1. (J. Amer. Soc. Agronom. **39**. 719—23. Aug. 1947. East Lansing, Mich., Michigan Agric. Exp. Stat., Soil Sci. Sect.) Scheifele. 6324

J. C. Wilcox, *Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Bodenlösung.* An einer Anzahl von Salzlsgg. wurden elektr. Leitfähigkeit (I) u. Salzgeh. ermittelt u. deren enge Beziehung festgestellt. An Bodenproben von Feuchtigkeitssättigung sowie Boden-Wasser-Verhältnissen 1 : 0,5 bis 1 : 128 zeigte die I progressive Abnahme mit zunehmender Verdünnung. Zweckmäßig wird die I bei Feuchtigkeitssättigung oder einer konstanten Multiplen hiervon gemessen. I-Best. an dicker Bodenpaste gab keine zuverlässigen Werte. Filtration der überstehenden Lsg. erhöhte deren I etwas. Ließ man eine Boden–W.-Mischung stehen, so erhöhten sich die I-Werte in den ersten 24 Stdn. u. zeigten dann nur wenig Veränderung. Es wurde folgende Meth. gewählt: Benetzen der Bodenprobe auf den 5fachen Sättigungswert, umrühren, 20—24 Stdn.

stehen lassen, erneut rühren, 1 Stde. absetzen lassen, dann I bestimmen an überstehender Fl. ohne zu filtrieren. Ergebnisse in reziproken Ohm bei 25°. (Soil Sci. **63.** 107—17. Febr. 1947. Canada Dep. of Agric.) SCHEIFELE. 6324

E. A. Colman, *Eine Laboratoriumsmethode zur Bestimmung der Feldkapazität von Böden.* Die Feldkapazität als prakt. obere Grenze des Feuchtigkeitsgeh. eines Bodens unter Feldbedingungen mit unbehinderter Drainage muß direkt in situ an dem frisch bewässerten Boden ermittelt werden. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, wurde versucht, diese Eig. in Beziehung zu Feuchtigkeitsäquivalent, mechan. Analyse u. Feuchtigkeitsgeh. kurzer Bodenkolonnen, die in lufttrocknem Boden darunter drainiert werden, in Beziehung zu setzen. In vorliegender Unters. konnten mit der Feldkapazität gut vergleichbare Werte erhalten werden, wenn kleine Bodenblöcke auf einer porösen keram. Zelle unter einer Feuchtigkeitstension von $^1/_3$ at abgesaugt u. die zurückgehaltene Feuchtigkeit ermittelt wurden. Das Meßgerät wird beschrieben. (Soil Sci. **63.** 277—83. April 1947. U. S. Dep. of Agric.) SCHEIFELE. 6324

Benjamin Wolf und **Vernon Ichisaka,** *Chemische Schnellprüfung von Böden und Pflanzen.* Zur Best. der lösl. Nährstoffe in Böden u. Pflanzen u. der Gesamtnährstoffe in Pflanzen wurde ein zuverlässiges Analysenschema entwickelt, welches nach Vorbereitung u. Extraktion des Materials die Best. von N, P, K, Ca u. Mg in sich schließt. Mittels dieses Syst. wurde der Düngerbedarf von Herbstspinat geprüft durch Probenahmen von Boden u. Pflanze 6 Wochen nach der Pflanzung sowie zur Erntezeit. (Soil Sci. **64.** 227—44. Sept. 1947. Bridgeton, N. J., Seabrook Farms.)
SCHEIFELE. 6324

G. Ss. Bljacher, *Anwendung der mathematischen Statistik bei der Untersuchung der Ergebnisse der chemischen Analyse.* Wie Vf. zeigt, lassen sich massenanalyt. Bestimmungen der assimilierbaren *Phosphorsäure* mit PETERMAN-Lsg. bei 60° u. nach der H_2SO_4-Meth. nach der Häufigkeitskurve von GAUSZ u. nach der Verteilungsformel der Fehler von PEARSON berechnen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13.** 1482—85. Dez. 1947. Wiss.-Forschungsinst. der Düngerstoffe u. Insektofungiziden.)
v. WILPERT. 6324

W. T. McGeorge und **G. A. Pearson,** *Feldtest auf verfügbares Phosphat in Kalkböden.* 5 g Bodenmaterial werden in 100-ccm-NESSLER-Rohr mit CO_2-gesätt. W. bis zur Marke versetzt, 1 Min. geschüttelt, bis zur 50-ccm-Marke in ein zweites NESSLER-Rohr filtriert u. dieses Filtrat für den colorimetr. Phosphatnachw. mittels NH_4- oder Na-Molybdat u. $SnCl_2$ benutzt. Das CO_2-W. wird einem mit CO_2-Patrone versehenen Syphon entnommen. (J. Amer. Soc. Agronom. **39.** 733—34. Aug. 1947. Tuscon, Ariz., Arizona Exp. Stat., Dep. Chem. Soils.) SCHEIFEFE. 6324

Albert Ulrich, Louis Jacobson und **Roy Overstreet,** *Verwendung von radioaktivem Phosphor beim Studium der Verfügbarkeit von Phosphor für Weinreben unter Feldbedingungen.* Mit radioakt. ^{32}P versetzte Phosphorsäure wurde an der Oberfläche u. in 15 in. Tiefe einem Lehmboden zugesetzt, der P-arme Weinreben trug. Radioakt. Analyse von Pflanzenproben der Tiefdüngung zeigte, daß geringe Mengen Phosphat aufgenommen u. innerhalb 40 Stdn. nach der P-Gabe in den Reben verteilt wurden; nach 11 u. 43 Tagen war die P-Zunahme der Reben etwa zweimal so groß wie bei Oberflächendüngung. Die Zunahme betrug ungefähr 5—10% der gesamten vorhandenen lösl. P-Menge in den Reben. Berechnung ergab, daß weniger als 1% des zugesetzten P in den Luftteilen der Reben enthalten war. Radioakt. Analyse der Böden ließ erkennen, daß die mit 2300 lbs./acre oberflächlich angewandte Phosphorsäure in 43 Tagen 11 in., das W. mindestens 20 in. tief in den Boden eingedrungen war. Von dem der Bodenoberfläche zugesetzten P befanden sich nach 11 u. 43 Tagen 99 u. 86% in den ersten 6 in. des Bodenprofils. In 3—4 ft. Abstand von der gedüngten Stelle waren keine radioakt. Wurzeln mehr nachweisbar. (Soil Sci. **64.** 17—28. Juli 1947. Univ. of California.) SCHEIFELE. 6324

Allan Walkley, *Eine kritische Prüfung einer Schnellmethode zur Bestimmung organischen Kohlenstoffs in Böden. Einfluß veränderter Digerierungsbedingungen und anorganischer Bodenbestandteile.* Organ. C in Böden wird nach einer von SCHOLLENBERGER entwickelten u. von Vf. modifizierten Meth. ermittelt, wozu n K-Dichromat, 96%ig. Schwefelsäure, 85%ig. Phosphorsäure, Diphenylaminlsg. (0,5 g in 20 ccm W. u. 100 ccm konz. Schwefelsäure) u. n Ferrosulfat benötigt werden. Von einer auf 0,5 mm Maschenweite gemahlenen Bodenprobe gibt man eine abgewogene Menge, die 10 g nicht überschreitet u. etwa 10—25 mg organ. C enthält, in einen 500-ccm-Erlenmeyer, setzt 10 ccm K-Dichromat u. darauf 20 ccm Schwefelsäure zu, schüttelt ein- oder zweimal um, läßt 20—30 Min. stehen, gibt dann 200—300 ccm W., 10 ccm Phosphorsäure u. 1 ccm Diphenylaminlsg. zu, läßt Ferrosulfat zufließen, bis die Lsg. purpurfarben oder blau

wird, u. setzt dann portionsweise weiteres Ferrosulfat zu, bis die Farbe in Grün umschlägt. Anschließend gibt man 0,5 ccm K-Dichromat zu u. beendet die Titration durch tropfenweise Zugabe von Ferrosulfat, bis die letzte Spur von Blau verschwindet. Wurden mehr als 8 ccm K-Dichromat red., dann wiederholt man die Best. mit weniger Bodenmaterial. % C berechnet sich nach $V_1-V_2/W \cdot 0{,}3 \cdot f$, wo V_1 = ccm n-Ferrosulfat in Blindprobe, V_2 = tatsächlich verbrauchtes Ferrosulfat in ccm, W = Bodengewicht in g, f = recovery Faktor; letzterer wird beeinflußt von Stärke der Schwefelsäure u. des K-Dichromats, Dauer u. Temp. der Digerierung, Zusatz von Katalysatoren, $CaCO_3$, lösl. Chloriden, höheren Mn-Oxyden, red. Fe u. elementarem C. (Soil Sci. 63, 251—64. April 1947. Adelaide, Waite Inst.) Scheifele. 6324

A. A. Rode, *Die Bestimmung kleiner Mengen von Kieselsäure in natürlichen Lösungen.* Für die Bestimmungen wurde die Meth. von Aiseks angewandt, in der der Nachw. der SiO_2 unter Verwendung der blauen Färbung geführt wird, die in SiO_2-Lsgg. nach Zusatz von 10%ig. Ammonmolybdatlsg., 20%ig. Na_2SO_3-Lsg., die in 100 ml 0,5 g Hydrochinon enthält, 12%ig. Essigsäure u. 1nNaOH u. nach Red. der zunächst gebildeten gelbgefärbten Verbb. entsteht. Die besten Ergebnisse wurden bei einer SiO_2-Menge von 50—250 γ in 50 ml erhalten. Störungen der Bestimmungen durch Herauslösen von SiO_2 aus den verwendeten 50 ml-Meßkolben konnten durch ihre Vorbehandlung mit NaOH ausgeschaltet werden. Nach dieser löste sich aus den Kolben bei jedem Vers. eine bleibende Menge von 13—15 γ SiO_2, die bei den Bestimmungen abgezogen wurde. Eine weitere Korrektur war für gelbbraune Verfärbungen erforderlich, die durch beigemengte organ. Stoffe entstanden. (Почвоведение [Pedology] **1947.** 249—57. Moskau, Dokutschajew-Inst. für Bodenkunde.) Förster. 6324

D. J. D. Nicholas und **A. H. Fielding,** *Die Verwendung von Aspergillus niger (M-Stamm) im Bioversuch mit Magnesium, Kupfer, Zink und Molybdän in Böden.* I. Mitt. Fußend auf den Verss. Mulders über die Eignung von Aspergillus niger (M-Stamm) zu biol. Nachw. u. quantitativer Best. von Cu u. Mg im Boden, haben Vff. die Methoden eingehend nachgeprüft u. verfeinert. Als Nährsubstrat diente eine Lsg. von 50 g Dextrose, 5g KNO_3, 2,5g KH_2PO_4, $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ u. $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ je 1 g, $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ 0,02 g, $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ 0,01 g, $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$ 0,003 g, $Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$ 0,0015 g, $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ 0,001 g in 1 Liter. Die Salze müssen von höchster Reinheit sein, das W. doppelt dest. aus Pyrexkolben. Als Vorbehandlung des Bodens erwiesen sich Erhitzung, Autoklavierung u. Alkoholbehandlung als vollständig gleichwertig. Bei den Hauptverss. wurden Mg bzw. Cu aus der Nährlsg. fortgelassen bzw. in steigenden Mengen zugegeben. Es ergab sich folgende Wirkungsreihe. *Mg* in γ/40 cm³ Kulturlsg.: 0 kein Wachstum, 25 dünner Mycelschleier, 50 dickeres Mycel mit vereinzelten, kleinsten blaßbraunen Sporen, 75 desgl. mit zerstreuten blaß graubraunen Sporen, 100 mit größerer Anzahl graubrauner Sporen, 150 dickes Mycel mit reichlichen Sporen, 200 grauschwarzer Sporenbelag, 250 Sporen schwarz, 300 dicker Sporenbelag mit vereinzelten grauen Flächen, 400—500 tiefschwarzer vollständiger Sporenbelag; — *Cu*: 0 weißes Mycel ohne Sporen, 0,25 orangegelbe Sporen, 0,5 hellbraune Sporen, 0,75 graubraune Sporen, 1,0 dunkelbraune Sporen, 2,5—5 schwarze Sporen das ganze Mycel bedeckend. Die biol. erhaltenen Werte stimmen mit den mikrochem. genügend gut überein. — Über die Verss. betreffs Zn u. Mo wird später berichtet. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol **1947.** 126—37.) Grimme. 6324

Allan V. King, *Bestimmungsmethode für lösliches Kupfer in Böden.* Die empfindliche Cu-Probe nach Feigl wurde zu einem halbquantitativen Test entwickelt; die violette Farbe der bei Fällung von Cu- u. Zn- haltigen Lsgg. mit NH_4–Hg-Rhodanat, $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$, entstehenden Komplexverb. ist sehr stabil u. geht in der Intensität weitgehend dem Cu-Geh. parallel. Störung durch Fe^{+++} wird durch Zugabe von Alkalifluorid vermieden. Ausführung des Testes: 10 g luftgetrocknete 20-Maschen-Bodensubstanz mit 10 ccm Universallsg. nach Morgan (100 g Na-Acetat, 30 ccm Eisessig, mit dest. W. auf 1 Liter aufgefüllt) versetzen, 5 Min. häufig umrühren u. filtrieren; dem klaren Filtrat 0,2—0,3 ccm NaF zusetzen u. umrühren. Standard-Cu-Lsgg. mit 0—80 p.p.m. Cu werden in Mengen von 0,2 ccm in Vertiefungen einer Porzellanplatte neben die zu untersuchende Probe gegeben, mit 4 Tropfen 1%ig. Zn-Acetat-Lsg. u. 4 Tropfen NH_4–Hg-Rhodanat-Lsg. (8 g $HgCl_2$, 9 g NH_4CNS in 100 ccm dest. W.) versetzt u. nach Durchrühren mit einem Glasstäbchen in der Intensität der violetten Farbe mit der Untersuchungsprobe verglichen. Bei Anwendung des Testes auf Böden von Connecticut-Kartoffelfeldern ergab sich, daß die organ. Komponente der Böden die Löslichkeit des zuvor als Bordeauxbrühe angewandten Cu stark beeinflußt, indem Böden mit hohem Geh. an Organ. relativ wenig lösl. Cu aufweisen. (J. Amer. Soc. Agronom. **39.** 610—14. Juli 1947. Storrs, Conn., Univ., Dep. of Agric.) Scheifele. 6324

Imperial Chemical Industries, Ltd., England, *Unkrautvertilgungsmittel* stellen feste Gemische dar, die durch Löschen von gebranntem Kalk mit wss. Lösungen oder Dispersionen von Verbb. gewonnen sind, die die Gruppe $C_6H_{4-n}X_nY \cdot O \cdot CHR \cdot$ enthalten, in der X u. Y H- oder Halogenatome oder Methylgruppen, R ein H-Atom oder eine Methylgruppe bedeutet u. n = 0, 1 oder 2 ist. Beispiele sind die Phenoxyalkyl-, Chlor- u. Chlormethylphenoxyalkylcarbonsäuren, bes. *2,4-Dichlorphenoxy-* u. *2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure* in Form ihrer Na-Salze. Sie werden als 10%ig. wss. Lsg. in solcher Menge zum Kalklöschen im Sprühapp. nach KRITZER angewandt, daß ein pulverförmiges Endprod. entsteht. Diesem können noch pulverförmige Verdünnungsmittel wie Kaolin oder Kreide zugemischt werden. Zweckmäßig suspendiert man diese jedoch in der Lsg. der akt. Bestandteile, die man zum Kalklöschen verwendet. (**F. P. 927 634** vom 4/6. 1946, ausg. 4/11. 1947. E. Prior. 4/6. 1945.) KALIX. 6313

Velsicol Corp., V. St. A., *Neue, als Schädlingsbekämpfungsmittel verwendbare Produkte aus der Diels-Alder-Synthese* lassen sich mit hexahalogenierten Cyclopentadienen wie Hexachlorpentadien (I) oder gemischt-halogenierten Cyclopentadienen wie Tetrachlordibrom- u. Brompentachlorcyclopentadien herstellen. Als 2. Reaktionskomponente verwendet man hierbei: Cyclopentadien (II), Dicyclopentadien (III), Butadien, Inden, Fulven, Styrol, Phenylacetylen, Maleinsäureanhydrid u. a. In Fällen, in denen die Rk. zu heftig verläuft, führt man sie in Lösungsmittel wie Methanol, A., CCl_4, Hexan, Heptan, Xylol oder Cumol aus, u. wenn leicht polymerisierbare Komponenten wie Butadien oder Styrol verwendet werden, in Ggw. eines Polymerisationsverhinderers. — Ein I—II-Additionsprod. mit dem mol. Mengenverhältnis von 1 : 1 u. der Formel $C_{10}H_6Cl_6$ erhält man z. B. durch Erhitzen von 64,5 (Teilen) I ($Kp._{1,3}$ 58—64°) mit 17,5 frischdest. II am Rückflußkühler, wobei die Reaktionstemp. 100° nicht übersteigen darf. In gleicher Weise wurde ein *Hexabromcyclopentadien-II-Additionsprod.* in Heptanlsg. gewonnen, F. 144—145°, ferner ein Additionsprod. *Monochlorpentabromcyclopentadien-II*, F. 140—150°; weiterhin: I-*Styrol*, F. 73—76°, Mol.-Gew. gefunden: 380, berechnet für $C_{13}H_8Cl_6$: 377; I - III, F. 152—155°, Mol.-Gew. gefunden: 434, berechnet für $C_{15}H_{12}Cl_6$: 405; *2 Mol* I + *1 Mol* III, F. 252—256°, Mol.-Gew. gefunden: 630, berechnet für $C_{20}H_{12}Cl_{12}$: 678; I-*Inden*, F. 152—156°, Mol.-Gew. gefunden: 381°, berechnet für $C_{14}H_8Cl_6$: 389; I-*Isopren* (aus den Komponenten + 0,6% tert. Butylbrenzcatechin als Polymerisationsverhinderer im Bombenrohr, $Kp._5$ 134—135°; I-*Butadien*, viscoses Öl, Mol.-Gew. gefunden: 375, berechnet für $C_9H_6Cl_6$: 327, das Reaktionsprod. enthält daher vermutlich Vinylcyclohexan; *2 Mol* I + *1 Mol* Butadien, F. 230—233°, Mol.-Gew. gefunden: 589, berechnet für $C_{14}H_6Cl_{12}$: 600, I-Phenylacetylen, $Kp._{15}$ 150 bis 153°, Cl-Geh. gefunden: 56, 10%, berechnet für $C_{13}H_6Cl_6$: 56, 4%; I-*Maleinsäureanhydrid*, F. 231—233°, C-Geh. gefunden: 30, 55%, H 1,08%, berechnet für $C_9H_2Cl_6O_3$: 29,1% C, 0,54% H. Einige dieser Verbb. können auch als Weichmacher u. Zwischenprodd. für die Herst. von schwer brennbaren synthet. Harzen benutzt werden. — Die Herst. der halogenierten Ausgangsprodd. wird ausführlich beschrieben. (**F. P. 926 593** vom 1/3. 1946, ausg. 6/10. 1947. A. Priorr. 5/3. 1945. u. 5/1. 1946.) KALIX. 6313

—, Agrarwissenschaftlicher Kongreß in Berlin. Vom 3.—5. Febr. 1947. Arbeiten der D. L. G. Berlin. Neue Folge, Bd. 1. Berlin: Deutscher Zentralverlag G. m. b. H. (198 S.)

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

G. Wesley Austin, *Die metallurgischen Hilfsquellen Schottlands.* Überblick über die Erze, Flußmittel u. hydroelektr. Energie. (J. Inst. Metals **74**. 149—57. 1947. Cambridge, Univ.) HABBEL. 6350

I. G. Ssauchat, *Wege zur Steigerung der Ausbeute von Eisenerzen des Urals.* Nach einem kurzen histor. Überblick über den Eisenbergbau im Ural wird die Größe der Erzvorräte für einzelne Lagerstätten diskutiert unter Hinweis auf die Notwendigkeit der Errichtung von weiteren Aufbereitungsanlagen. (Горный Журнал [Berg-J.] **121**. Nr. 4. 3—6. April 1947. Trust Uralruda.) LEUTWEIN. 6360

G. I. Kontorowitsch, *Neue Aufbereitungsanlagen im Nikopoler Manganrevier.* Vf. beschreibt die Aufbereitungsanlagen Maximowa u. Ordshonikidse u. gibt Aufbereitungsstammbaum u. Tabellen, aus denen der Durchsatz u. die Aufbereitungsergebnisse hervorgehen, sowie Siebanalysen. Folgende Zahlen beziehen sich auf die Anlage von Maximowa. Auf Trockensubstanz berechnete Erzmenge: 24(%) Mn u. 2,5 P. Konzentrat Sorte A (3,4% des Durchsatzes) enthält 51,11(%) Mn, 0,17 P.; Konzentrat Sorte II (11,26% des Durchsatzes) 39,20% Mn; Konzentrat Sorte III (15,97% des Durchsatzes) 34,34% Mn. Die beiden letzten Konzentrate sind P-frei. Der Abgang enthält noch 15,7% Mn, das sind 28,05% des Manganinhaltes der Aufgabe. (Горный Журнал [Berg-J.] **121**. Nr. 4. 31—33. April 1947.) LEUTWEIN. 6360

D. C. Hendry, *Vorrichtungen bei der Behandlung von Erzen für den Hochofen.* (J. Iron Steel Inst. **155.** 121—35. Jan. 1947. Corby, Stewarts and Lloyds, Ltd.) HABBEL 6360

G. Tarján, *Bemerkung zur Frage des Schwimmens, der Korngröße und des Randwinkels der schwimmfähigen Mineralien.* An Hand einiger Beispiele wird rechner. nachgewiesen, daß die Adhäsion an der Luftblase oder das Schwimmen der flotierbaren Mineralien auf der Wasseroberfläche nicht nur so zu erklären ist, daß sich durch Multiplikation der Grenzlinienlänge der Mineral–W.–Luft-Phasen mit der senkrechten Projektion der Oberflächenspannung des W. jene Kraft ergibt, die das Gewicht des Minerals im W. ausgleicht. Bei der gegenseitigen Berührung des Minerals, der Luft u. des W. sind auch die Oberflächenspannungen zwischen den Phasen Mineral–Luft u. Mineral–W. zu berücksichtigen, die es verständlich erscheinen lassen, daß das Mineral auch dann schwimmt, wenn die Oberflächenspannung des W. auf der Grenzlinie nach unten zeigt, d. h. wenn der Meniskus des W. neben dem Mineral konkav ist. (Ung. Palatin-Joseph-Univ. techn. u. Wirtschaftswiss., Fak. Berg-, Hütten- u. Forstwes. Sopron, Mitt. berg- u. hüttenmänn. Abt. **16.** 26—37. 1944—1947.) WÜRZ. 6362

H. Escher, *Fortschritte in der Verwendung von Gichtgas bei der Firma Australian Iron and Steel, Ltd., Port Kembla, New South Wales.* Nach einer allg. Betrachtung über die Verwendung von Koksofen- u. Hochofengas auf Hüttenwerken werden Angaben über den Hochofengasanfall des Werkes sowie über die Vorr. zu seiner Regelung gemacht. Durch Verwendung von Hochofengas für Beheizungszwecke im Stahlwerk, für die Beheizung von Tieföfen unter Verwendung von Rekuperatoren sowie für Walzwerksöfen wird das bisher hierfür gebrauchte hochwertigere Koksofengas freigemacht. Es werden die Betriebsergebnisse im einzelnen besprochen. (J. Iron Steel Inst. **156.** 1—27. Mai 1947. Port Kembla, New South Wales, Australian Iron and Steel, Ltd.) HOCHSTEIN. 6372

J. A. Hall, *Photographische Untersuchung der Temperaturhelligkeit von flüssigen Stahlströmen.* Es werden kinematograph. Aufnahmen von einer Reihe fl. Stahlströme beim Abstich u. beim Gießen unter solchen Bedingungen gemacht, die eine genaue D./Temp.-Eichung des Films ermöglichen, damit Schwankungen in der Temp.-Helligkeit der Stahloberfläche sowohl in Beziehung zur Zeit als auch zum Abstand untersucht werden können. Es werden die Wrkgg. der Oberflächenverunreinigung u. der Bldg. von teilweise als schwarze Körper wirkenden Einschlüssen in der Oberfläche erörtert. Es wurde gefunden, daß die letzteren die häufigste Ursache für anomal helle Flächen im Blickfeld sind. Es werden die Fehlergrenzen bei der Temp.-Ablesung von fl. Stahl durch opt. Pyrometer angegeben u. Verbesserungsvorschläge gemacht. — Diskussion. (J. Iron Steel Inst. **155.** 55—85. Jan. 1947. **156.** 496—500. Aug. 1947. **157.** 197—200. Okt. 1947. Teddington, Nat. Physical Labor.) HOCHSTEIN. 6382

Georges Barallon, *Auswahl eines Kernbinders für Großserienherstellung von Kleinguß.* An Kernsanden mit 95—99% SiO_2 u. 3—0,5% Al_2O_3 wurden bei gleichbleibendem Binderanteil von 5% mit steigendem Al_2O_3-Geh. ein Abfall von Festigkeit u. Gasdurchlässigkeit des getrockneten Kerns, dagegen ein Anstieg der Festigkeit des grünen Kerns festgestellt. In der Längsachse oben bzw. unten eingesägte Rundkerne zeigten im Fuß des Kerns die größere Sicherfestigkeit. Als Ursache wird eine beim Trocknen des Kerns eintretende Ansammlung des Kernbinders im Fuß des Kerns angegeben. Kleine Al_2O_3-Gehh. bei hohen Binderanteilen begünstigen, hohe Al_2O_3-Gehh. bei kleinen Binderanteilen behindern diese Erscheinung, die bes. also bei Blaskernen (fast reiner SiO_2-Sand) auftritt. Die Anforderungen, die an einen guten Kernbinder zu stellen sind, werden eingehend behandelt. (Fonderie **1947.** 883—87. Nov.) KRÄMER. 6382

B. M. Larsen, *Einige Fragen über die inneren Vorgänge im Hochofen.* Allg. Erörterung verschied. den Hochofengang beeinflussender Fragen wie: Schwankungen im Möller u. in der Gattierung der Beschickung, Schwankung im Erzreduktionsprozeß, Grenzen im Ansteigen der Temp. u. des O_2-Geh. des Gebläsewindes, Koksqualität, S-Entfernung im Hochofen sowie krit. Temp.–Theorie des Prozesses. (Metals Technol. **14.** Nr. 2. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2132. 1—13. Febr. 1947. Kearny, N. J., U. S. Steel Corp.) HOCHSTEIN. 6400

Alphonse Charmeau, *Die Herstellung von Stahlwerkskokillen.* Kokillen aus grobkörnigem Roheisen sind haltbarer als solche aus feinkörnigem oder sogar aus heterogenem Roheisen. Die Lebensdauer der Kokillen kann durch Stabilisierung des Zementits, durch Arbeiten auf Graphit–Ferrit-Gefüge mit 6% Si oder durch graphitisierendes Glühen erhöht werden. Für letzteres Verf. werden Kokillen über 5 t je nach Wandstärke in 12—16 Stdn. auf 850° gebracht, dort 12 Stdn. gehalten u. dann in 4—5 Tagen im Ofen abgekühlt. Auf perlit. Gefüge eingestellte Kokillen haben sich nicht be-

währt. Es laufen Verss. mit Ca-Si-Impfung u. Verschmelzen von 100(%) Roheisen. Ein engl. Verf. mit 100 Roheisen u. einem Koks mit einem Aschegeh. von 6—7 u. einem S-Geh. von 0,5 ergab ein Eisen mit 3,7—4,0 C, 1,6—1,9 Si, 0,8—0,95 Mn, 0,05—0,06 S, 0,04—0,06 P, dessen Geh. an gebundenem C bei 0,55—0,65 lag u. das sich für Kokillen gut bewährt hat. (Fonderie **1947**. 601—11. April.) KRÄMER. 6400

Henry Dubois und **Guy Hénon**, *Die Herstellung von Schalenhartgußwalzen aus dem Kupolofen.* Es werden die Herst. von Kokille u. Form, sowie das Schmelzen, Gießen u. Bearbeiten u. die möglichen Schäden einer Walze von 700 mm Durchmesser beschrieben. Die Roheisensorten sollen mit 3,3(%) C, 0,53 Si u. 1,43 Mn, bzw. mit 2,3 C, 0,59 Si u. 0,87 Mn, bzw. mit 3,2 C, 0,75 Si, 0,7 Mn u. 0,3 P möglichst nahe an der Zus. liegen, die, in der Gattierung auf 2,8 C, 0,75 Si, 1,0 Mn u. 0,4 P eingestellt, im Rinneneisen 3,1 C, 0,6 Si, 0,6 Mn, 0,4 P ist. Ofenleistung 8 t/h, Windpressung 500 mm WS. Mit den ersten 500 kg werden der heiße Vorherd u. der Ofen von anderen Gattierungen entleert. Der Vorherd ist unerläßlich, um gleiche Aufkohlung zu erhalten. Zeitfolge u. Menge der Abstiche, Guß von Probekörpern u. Korrektur der Zus. werden eingehend beschrieben. Liegt die Zus. beim letzten Abstich richtig, wird mit 500 g Al desoxydiert; hält man die Zus. für zu weiß, wird mit 5—10 kg Ni geimpft. Nach einer letzten Probe wird bei 1210—1215° vergossen. (Fonderie **1947**. 787—97. Sept.) KRÄMER. 6402

H. Morrogh, *Die Form des Auftretens von Tellur im Gußeisen.* Metallograph. Unterss. mit polarisiertem Licht ergaben: Te bildet bei Ggw. eines zum Neutralisieren des S erforderlichen Mn-Überschusses eine taubengraue, opt. isotrope Phase, wahrscheinlich Manganditellurid ($MnTe_2$); dieses $MnTe_2$ kann mit Mangansulfid in eutekt. Zus. auftreten. Bei Abwesenheit von Mn u. S oder wenn Mn gegenüber S im Unterschuß vorhanden ist, bildet sich eine opt. anisotrope Phase, wahrscheinlich Eisentellurid (FeTe). Bei niedrigen Mn-Gehh. können sich $MnTe_2$ u. FeTe bilden. Bei nur geringem Mn-Überschuß gegenüber S können sich Mangansulfide, Manganditelluride u. Eisentelluride bilden. Te unterscheidet sich dadurch vom S, daß es, bes. in Verb. mit Mn, carbidstabilisierend wirkt. Mn scheint, wenn Mn, S u. Te gemeinsam vorhanden sind, eine höhere Affinität zum S zu haben, bes. wenn der Mn-Geh. verhältnismäßig klein ist. (J. Iron Steel Inst. **155**. 21—23. Jan. 1947. Birmingham, British Cast Iron Res. Association.) HABBEL. 6404

Gabriel Joly, *Gußeisen für elektrische Heizplatten.* Niedriger P-Geh. u. perlit. Gefüge ergeben bei therm. Beanspruchung günstiges Verhalten. Die Zus. von 3,2 bis 3,4(%) C, 2,25—2,35 Si, 0,8—0,9 Mn, $< 0{,}12$ S u. $< 0{,}3$ P ist gegen Temp.-Wechsel u. Tempp. über 500° empfindlich. Ein Zusatz von 0,4—0,6 Cr mit Erhöhung des C-Geh. auf 3,4—3,7 ergibt eine Verbesserung. Bestes Verh. zeigt ein Gußeisen mit 3,4 bis 3,7 C, 2,0—2,2 Si, 0,5—0,6 Mn, $< 0{,}12$ S, $< 0{,}3$ P, 0,3—0,4 Cr u. 0,1—0,2 Ti. Ti darf nicht als Ferrolegierung zugesetzt werden, sondern soll wegen guter Verteilung in der Schmelze im Roheisen enthalten sein. Es verfeinert den Graphit. (Fonderie **1947**. 498. Jan.) KRÄMER. 6404

Gabriel Joly, *Schwarzkernschnelltemperguß.* Der Vf. faßt die Voraussetzungen für eine Schnellglühbehandlung dahingehend zusammen, daß niedrige C-Gehh. um 2,5% bei hohem Si-Geh. notwendig sind u. gibt an, daß bei 925° die Glühzeiten von 20 Stdn. bei 0,7% Si auf 1,4 Stdn. bei 2,0% Si heruntergehen. Der Si-Geh. ist versuchsmäßig für die bei einer bestimmten Wandstärke geforderte Qualität festzulegen. Gegenüber Si hat C geringere Bedeutung. Erhöhung des C-Geh. von 2,0 auf 2,5% bei 0,9% Si hat eine Erhöhung der Glühzeit um 2 Stdn. zur Folge. Wird die Schmelze auf 1600° überhitzt, fällt die Glühzeit um 12%, bei 1760° um 48%. Schnelle Abkühlung nach dem Guß wirkt sich in gleicher Richtung aus. Niedrige Glühtemp. erhöht die Glühzeit. Oxydierte Gattierungsbestandteile beeinträchtigen die Graphitisierung. Vorteile u. Nachteile verschieden beheizter Glühöfen werden besprochen. (Fonderie **1947**. 857—60. Okt..) KRÄMER. 6406

H. Laplanche, *Die hauptsächlichsten Fehler bei Schwarzkerntemperguß und ihre mikroskopische Erkennung.* Nach allg. Behandlung des Graphitisierungsvorgangs gibt Vf. eine umfassende Zusammenstellung der Schadensursachen. Als mögliche Fehler in der chem. Zus. werden das Verhältnis vom C- zum Si-Geh., der Mn-Geh., für sich u. im Zusammenhang mit dem Si- u. S-Geh., u. die P-, Cu-, Ni- u. Cr-Gehh. behandelt. Als Fehler beim Glühen werden u. a. nicht ausreichendes Glühen, Glühen bei zu tiefer Temp., Kombination dieser beiden Faktoren, Rkk. mit der Gasphase, Schalen- u. Schuppenbldg. u. Sprödigkeit durch langsames Abkühlen unterhalb 600° besprochen. Die verschied. Schäden werden an Hand von Gefügebildern erläutert. Eine Tafel gibt Anhaltspunkte dafür, wie aus Gefüge, chem. Zus. u. Bruchaussehen die Fehlerursache erkannt werden kann. — Schrifttum. (Fonderie **1947**. 507—26. Febr. 564—81. März.) KRÄMER. 6406

Gabriel Joly, *Einfluß des Mangangehalts auf die Glühzeit von Schwarzkerntemperguß.* Da sowohl Mn als auch S carbidstabilisierend wirken, MnS jedoch keinen Einfl. auf die Glühzeit ausübt, müßte Mn entsprechend den Atomgewichten auf das 1,7 fache des S-Geh. eingestellt werden. Ein so errechneter Mn-Geh., ja selbst ein kleiner Mn-Überschuß, verlangsamt jedoch immer noch den Zerfall des Fe_3C. Bei einem Temperrohguß mit 3,0—3,2(%) C, 0,7—0,5 Si, 0,2—0,25 Mn, 0,10—0,14 S trat keine beträchtliche Graphitisierung bei 950—975° ein, u. selbst bei langsamem Durchlaufen des Gebiets um 720° trat nie das Graphit-Ferrit-Gefüge auf. Andererseits behindern erst sehr hohe Mn-Gehh. den Fe_3C-Zerfall stark. Der Mn-Geh. soll 1,72 · % S + 0,25 nicht überschreiten, jedoch nicht unter 1 ,72 · % S + 0,10% liegen. (Fonderie **1947**. 734—35. Juli.)
KRÄMER. 6406

F. Fer, *Einführung in das wissenschaftliche Studium des Stahlfrischens.* Behandelt werden die beim oxydierenden Frischen eintretenden chem. Rkk. zwischen den oxydierenden Elementen, dem Metallbad, der Schlacke u. dem Mauerwerk. (Rev. Ind. minérale **1947**. 175—90. April 1947.) HABBEL. 6408

—, *Wiederaufkohlen weicher Stahlschmelzen im Siemens-Martin-Ofen.* Kurze Berichte über werkseigene Erfahrungen. Verwendet werden nach Ausführungen von **W. H. Carpenter** Öl mit einem Öldruck von 12 atü, einem Zuleitungsrohr von 6 mm u. einer Ölmenge von 8 gal./min (30 l/min), von **A. G. Getz** ein durch die ganze Charge verteiltes Gemisch von gebranntem Kalk u. C-haltigem Material u. zusätzlich Spiegeleisen, nach dessen Zusetzen 10—12 min O_2 eingeblasen wird zum Aufheizen des Bades, von **R. R. Fayles** Graphit u. von **R. J. Zemanek** ein Kohlungsmittel „*Recarb X*", welches mit Druckluft in das Bad eingespritzt wird. (Proc. Conf. nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. **30**. 123—27. 1947.)
HABBEL. 6408

P. M. Hulme, *Durchblasen und -spülen von saurem Stahl mit inerten Gasen im Siemens-Martin-Ofen.* Durch Einblasen von inertem Gas (trockener N_2 oder Ar) in den SIEMENS-MARTIN-Ofen oder Elektroofen erhält man dichte u. gesunde Stahlblöcke. Es wird angenommen, daß der im Stahl vorhandene H_2 durch die inerten Gase verdrängt wird. Das Gas wird durch eine $^3/_4$—1 in.-Rohrleitung in das Bad mit Überdruck ca. 10 Min. eingeleitet. Hierbei werden ca. 4—7 cu.ft./ton (0,11—0,2 m^3/t) an inertem Gas verbraucht. Es wird auf die einschlägige Arbeit von SWINDEN u. STEVENSON hingewiesen. — Diskussion. (Proc. Conf. nat. Open-Hearth Committee Iron Steel Divis-Amer. Inst. min. metallurg. Engr. **30**. 273—81. 1947. New York, Air Reduction Sales Co.) HOCHSTEIN. 6408

W. O. Philbrook, *Die Desoxydation im Ofen beim basischen Siemens-Martin-Verfahren.* Erörterung der Gesichtspunkte, welche bei der Desoxydation, ihrer Notwendigkeit u. Durchführung zu beachten sind. Durch Verbesserung u. Beschleunigung der Vorprobenanalysen ist die frühere Vordesoxydations-Praxis überflüssig geworden. Eine Aussprache über die Vor- u. Nachteile der Vordesoxydation („blocking") im Ofen ergibt, daß der Stahl bei seinem Weg über den Abstich in die Pfanne sowie beim Gießen wieder so viel neuen Sauerstoff aufnimmt, daß in jedem Falle für eine richtige in gewünschten Grenzen liegende Desoxydation eine Nachdesoxydation beim Vergießen notwendig wird. — Die Desoxydation im Ofen hat sehr wenig Einfl. auf den Reinheitsgrad des Stahls. (Proc. Conf. nat. Open-Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. **30**. 168—79. 1947.) MUND. 6408

G. A. Lilliequist, *Desoxydationsverfahren in Stahlformgießereien bei Verwendung von basischem Stahl.* Völlige Beruhigung des Gußstahls ist eine wichtige Vorbedingung für porenfreie Gußstücke. Vf. gibt in Kurven eine Darst. aller gebräuchlichen Desoxydationsmittel (C, Al, Cr, Mn, Si, Ti, V) bzgl. ihrer Wirkungsintensität. Die Si-Gehh. liegen bei 0,30—0,40%. Starke Verwendung von Al, Zusatz 0,8—1,35 kg/t Stahl. Beschreibung der verschied. auftretenden Arten von Einschlüssen: „runde", „eutekt." u. „kristalline". Beste Dehnungswerte werden erzielt, wenn die Einschlüsse runde Form aufweisen. Trotz des Nachteils der Einschlußbildung ist Al das sicherste Desoxydationsmittel. — Aussprache über prakt. Betriebsfragen. (Proc. Conf. nat. Open-Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. **30**. 128 bis 142 1947.) MUND. 6408

S. F. Urban und **G. Derge**, *Sauerstoff in basischen Elektroofenbädern.* Von 30 Elektroofenchargen werden zusätzlich zu den regulären Schlacken- u. Metallanalysen noch O_2-Analysen ausgeführt. Die gängigen Verff. zur Probenahme werden miteinander verglichen, u. es zeigt sich, daß bei den angewendeten Verff. gleiche Ergebnisse hinsichtlich des O_2-Geh. erhalten werden. Das Metallbad enthält unter einer reduzierenden Schlacke einen geringsten O_2-Geh. nach 40—80 Min. Der geringste O_2-Wert ist

vom C-Geh. im Bad u. vom C–O_2-Gleichgewicht abhängig. (Metals Technol. **14**. Nr. 4. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2185. 1—15. Juni 1947. Niagara Falls, N. Y., Titanium Alloy Mfg. Co.; Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol.) HOCHSTEIN. 6408

—, *Das Gleichgewicht von Phosphor und Schwefel zwischen Schlacke und Eisenbad.* Besprochen werden 2 Arbeiten von **T. B. Winkler, N. J. Grant** u. **J. Chipman** (Metals Technol. **13**. Nr. 3. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 1987 u. 1988). Die Verteilung des P zwischen Schlacke u. Eisenbad wird mit radioakt. P-Zusätzen geprüft. Die Entphosphorung wird verbessert durch Erniedrigung der Temp., Erhöhung des Oxydgeh. in Schlacke u. Metall u. des Kalk : Kieselsäure-Verhältnisses. — Die Verteilung des S zwischen Schlacke u. Bad hängt von der Basizität ab. Dabei sind MnO u. MgO im gleichen Mol-Verhältnis ebenso wirksam wie CaO. Flußspat ist neutral u. bleibt ohne Einfl. auf die Verteilung. Tempp. über 1670° schienen eine etwas nachteiligen, Tempp. unter 1540° bzw. FeO-Gehh. unter 3% einen günstigen Einfl. auf die Entschwefelung zu haben. Bas. SIEMENS-MARTIN-Schmelzen bestätigen die Versuchsergebnisse aus dem Induktionsofen. (Metallurgia [Manchester] **36**. 182. Aug. 1947.) STEIN. 6408

I. N. Golikow, *Verfahren der Bestimmung des Temperaturintervalls bei der Ac_1-Umwandlung in Stählen.* Das Verf. besteht darin, daß an ungleichmäßig erwärmten u. dann abgeschreckten Probestäben die Härte u. das Feingefüge entlang der Probenlänge ermittelt wird. Diagrammäßig wird die Abhängigkeit von Temp. u. Härte festgehalten. Das Verf. ermöglicht, in einfacher Weise die Temp. des Beginns der Ac_1-Umwandlung in Stahl genau zu ermitteln. Für hochlegierte Baustähle wird die Temp.-Erniedrigung des Beginns der Ac_1-Umwandlung durch den Ni-Geh. bestimmt. Jedes % Ni erniedrigt die Umwandlungstemp. im Mittel um 21°. Die Grenzanlaßtemp., die zum Weichglühen hochlegierter Baustähle zwecks mechan. Bearbeitung erforderlich ist, muß niedriger liegen als die Temp. des Beginns der Ac_1-Umwandlung. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 1435—40. Dez. 1947. Slatoust, Metallurg. Werk.) HOCHSTEIN. 6410

Gerhard H. Boss, *Ist die Härtbarkeit von Borstählen indirekt eine Folge vollkommener Desoxydation?* Der Vf. vermutet, daß die auffallende Verbesserung der Härtbarkeit von Stählen durch geringe Zusätze von B die Folge einer bes. starken Desoxydationswrkg. des B ist. Er macht dabei die Annahme, daß der Faktor K_m für B ein größerer ist als bei allen anderen Legierungselementen, so daß bei B nicht wie bei anderen Desoxydationsmitteln ein größerer, die Härtbarkeit herabsetzender Überschuß erforderlich ist. (Metal Progr. **51**. 265. Febr. 1947.) KREIZ. 6410

Edwin Laird Cady, *Rohre aus Werkzeugstahl.* Werkzeugstähle werden in USA. jetzt auch zu dickwandigen Rohren bis zu 400 mm äußerem Durchmesser u. 50 mm Wandstärke durch Walzen verarbeitet. Verwendet werden z. B. unlegierte Wasserhärter mit 1,1(%) C, Ölhärter mit 0,9 C, 0,5 Cr, 1,2 Mn u. 0,5 W oder Lufthärter mit 1,55 C, 11,5 Cr u. 0,75 Mo. (Materials and Methods **25**. Nr. 2. 87—89. Febr. 1947.) KREIZ. 6410

W.-A. Mudge und **A.-M. Talbot,** *Die „Ni-Span"-Legierungen.* Die Weiterentw. der *Invar*legierungen mit 42—52(%)Ni u. *Elinvar* mit Cr-Zusatz führte durch Zulegieren von Ti zu den „*Ni-Span*"-Legierungen mit nachst. Grundzus.: max. 0,06(%) C, max. 0,3 Si, 0,3—0,6 Mn, 0,4—0,8 Al u. 2,2—2,6 Ti, Rest Ni + Fe, wobei „*Ni-Span Lo 42*" noch 40,5—42,5 Ni, „*Ni-Span Lo 45*" 44,5—46,5 Ni, „*Ni-Span Lo 52*" 51—53 Ni, „*Ni-Span Hi*" 28—30 Ni u. 8—9 Cr, u. „*Ni-Span C*" 41—43 Ni u. 5,1—2,7 Cr enthalten. Die guten Eigg. für Wärmeausdehnung u. Warmelastizität werden durch Kaltverformen bis 50% u. nachheriges Altern erreicht. Hierdurch werden auch die allg. Festigkeitseigg. bis auf das 2—5fache des Ausgangsmaterials gesteigert. (Rev. du Nickel **13**. 13—14. Jan./März 1947.) BAEDECKER. 6410

Robert Fouquet, *Metallurgische Behandlung von sulfidischen komplexen Mineralien.* Es wird über Aufbereitungsverss. von Erzen vom BPGC-Typ (Zinkblende, Pyrit, Bleiglanz, Chalkopyrit) berichtet Das Prinzip der Aufbereitung besteht darin, das feinpulverisierte Erz in einem sich drehenden zylindr. Ofen zu rösten, wobei die Luftzufuhr u. die elektr. Erhitzung derart geregelt werden können, daß eine bestimmte Temp. u. ein bestimmter SO_2-Geh. im Ofen vorhanden sind. Bei Chalkopyrit betragen die günstigste Temp. 520° u. der SO_2-Geh. 6%. Unter diesen Bedingungen geht das Fe in den Fe_2O_3-Zustand über, während sich das Cu-Sulfid teils in Oxyd, teils in Sulfat umwandelt. Die geröstete M. wird mit W. behandelt; welches das Cu-Sulfat löst, während das sich unvermeidlich bildende Fe-Sulfat das Kupferoxyd angreift u. durch dies oxydiert wird. Man erhält auf diese Weise 95—96% des im Mineral enthaltenen Cu als Sulfat. Es wird noch die Aufbereitung eines Erzes der folgenden Zus. beschrieben: 25(%) Cu, 6 Zn,

25 Pb, 34,6 Fe u. 32 S. Ganz allg. betragen die Ausbeuten der Aufbereitung der BPGC-Mineralien 90—92(%) für Cu, 92—95 für Zn u. 80—85 für Pb. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224**. 1433—34. 19/5. 1947.) GOTTFRIED. 6432

Maurice Cook und **T. Ll. Richards**, *Das Zug–Schubspannungs-Verhältnis bei gewalzten Kupfer-Legierungen.* Unterss. über die bei Kupferproben u. Messingbändern auftretenden Zug- u. Schubspannungen in geglühtem Zustand sowie bei verschieden starker Kaltwalzverformung ergaben, daß der Wert des Verhältnisses der Schubspannung zur Bruchbelastung beim Zerreißen von etwa 0,8 für geglühte auf etwa 0,5 für hartgewalzte Bänder abfällt. Die hohen Verhältniswerte bei geglühten u. weniger stark gewalzten Bändern sind der beträchtlichen Dehnung u. Querschnittsverminderung zuzuschreiben, die vor dem Bruch dieser Versuchsstücke auftreten. Der Wert der beobachteten Bruchbelastung beim Zerreißen der Bänder ist daher niedriger als die wirkliche Zugspannung beim Bruch, u. das Verhältnis von Schubspannung zur Bruchbelastung beim Zerreißen ist höher als der theoret. erwartete Wert. Die Schubspannung mit der wahren Zugspannung verglichen ergibt jedoch angenähert den Wert 0,5 u. ist von der Materialbeschaffenheit unabhängig. (J. Inst. Metals **73**. 541—51. Mai 1947. Birmingham, Imperial Chemical Industries, Ltd., Metals Div., Witton.) GOY. 6432

Pei-Yung Huang und **Carle R. Hayward**, *Beweis der Bildung von Kupferferrit aus der Reaktion zwischen Kupferoxydul und Kupferflammofenschlacken.* Wenn Cu_2O zu Cu-Flammofenschlacken bei hohen Tempp. (1200°) zugesetzt wird, setzt eine Rk. zwischen Cu_2O u. FeO in der Schlacke ein. Wenn der ursprüngliche Cu_2O-Geh. gering ist, wird die Rk.: $Cu_2O + 3\,FeO = Fe_3O_4 + 2\,Cu$ vorherrschen, so daß die resultierenden Schlacken höher in Magnetit u. metall. Cu sein werden. Wenn der anfängliche Cu_2O-Geh. hoch ist, wird die Rk.: $Cu_2O + FeO = \frac{1}{2}\,Cu_2O{\cdot}Fe_2O_3 + Cu$ stattfinden. Größere Beträge von freiem Cu_2O können in Flammofenschlacken nur bei extrem hohen Anfangskonzz. von Cu_2O anwesend sein, wenn das meiste FeO in den Schlacken durch die erwähnten Rkk. entfernt ist. Unter Gleichgewichtsbedingungen können somit bemerkenswerte Gehh. an freiem Cu_2O nicht in Cu-Flammofenschlacken unter n. Umständen vorhanden sein. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. **14**. Nr. 3. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2140. 1—19. April 1947. Hankow, China, National Wuhan Univ. bzw. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) HOCHSTEIN. 6432

Otto H. Henry und **Edward L. Badwick**, *Die Konstitution des Wismut–Indium-Systems.* Es wurden die Liquidus- u. Soliduskurven des Bi–In-Syst. ermittelt u. dabei zwei Eutektika festgestellt; das eine liegt bei 34% Bi u. 72,4° u. das andere bei 50% Bi u. 90°. Es scheinen also zwei intermetall. Verbb., $BiIn_2$ u. BiIn, vorhanden zu sein. Eine peritekt. Linie existiert entsprechend der Rk.: Bi + Fl. $\rightleftharpoons \gamma$ bei 110°. Der neu ermittelte F. von In liegt bei 157,2°. In-reiche Legierungen mit bis zu 50% Bi können leicht kaltverformt werden. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. **14**. Nr. 3. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2159. 1—5. April 1947. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst. of Brooklyn bzw. Philadelphia, Pa., Frankford Arsenal.) HOCHSTEIN. 6436

Marcel Bardot, *Gegenwärtiger Stand unseres Wissens über harte Stellen in Leichtmetall-Legierungen.* Durch Auswertung des Schrifttums kommt Vf. zu der Ansicht, daß für die Bldg. harter Stellen sowohl äußere Einfll. (verunreinigter Einsatz, schadhafte Tiegel, Einbringen von Fremdkörpern in das Bad) als auch Einfll., die in der Zus. selbst liegen, maßgebend sind. Der Vf. glaubt, daß kleinste Anteile von Fremdkeimen dann zum Auftreten harter Stellen führen, wenn die Zus. für ihre Bldg. günstig ist. Die chem. Zus. harter Stellen u. die Bedingungen für ihre Bldg. scheinen diese Ansicht zu unterstützen: die Bldg. von Al_2O_3 beginnt erst ab 950°, merklich wird sie erst bei 1200—1300°. Auftreten von Al_2O_3 wäre also auf die Red. von Fremdoxyden u. -silicaten durch Al zurückzuführen. Gleicherweise wird die Bldg. von Spinellen aus Mg, Al u. SiO_2 bei 750° beginnend durch Anwesenheit von Fe oder Silicaten begünstigt, die von außen eingebracht werden. Einige Legierungselemente bzw. deren Oxyde, z. B. CuO, können eine Rolle spielen. — Schrifttum. (Fonderie **1947**. 684—91. Juni.) KRÄMER. 6442

Louis Grand, *Die Entgasung von Al-Legierungen.* (Vgl. C. **1949**. I. 1413.) Wegen des unangenehmen Geruchs u. der mit Verwendung von Cl_2 verbundenen Gefährdung sind organ. Verbb., z. B. C_2Cl_6, besser geeignet. Durch den bei 700—800° stattfindenden Zerfall $C_2Cl_6 \rightarrow C_2Cl_4 + Cl_2$ werden 20—25% des Gesamt-Cl_2 frei. C_2Cl_4 dampft aus der Schmelze ab. Um 25—30 kg einer Al-Legierung mit 7% Mg zu entgasen, braucht man 40—60 g Cl_2. 280 g C_2Cl_6 ergeben das gleiche Resultat. Geht man auf größere Mengen (200 kg) über u. läuft die Zers. langsam ab, reichen 70 g C_2Cl_6 /25 kg aus. Das Abstehenlassen der Schmelze ist von großer Bedeutung. Die Wrkg. der Ent-

gasung zeigt sich vor allem bei großen Querschnitten in Sandguß. Kokillenguß u. Guß dünner Wandstärke halten die Gase in Lösung. Tabellen geben den Mg-Abbrand u. die Änderung der mechan. Eigg. bei den verschied. Legierungstypen als Folge der Entgasung an. (Fonderie **1947**. 975—79. Dez. 1947. Chambéry, Comp. Alais, Froges et Camargue.) KRÄMER. 6442

A. R. E. Singer und **P. H. Jennings**, *Die Warmsprödigkeit von einigen Aluminium–Eisen–Silicium-Legierungen von hoher Reinheit.* Die untersuchten sehr reinen Al–Fe–Si-Legierungen mit 0,0—0,5(%) Fe u. 0,0—0,61 Si, Rest Al, zeigen sowohl im Guß- als auch im Schweißzustand Neigung zur Warmrißbildung. Der Zusatz von Si zu sehr reinem Al verursacht einen sehr starken Anstieg der Warmsprödigkeit, während Fe-Zusätze bis zu 0,5% keine derartige Wrkg. zeigen. Wenn Fe u. Si gleichzeitig in Gehh. von je bis zu 0,4% anwesend sind, ist nur der Überschuß von Si über Fe in der Förderung der Warmsprödigkeit wirksam. Es wird empfohlen, daß in handelsüblichem reinen Al, welches entweder gegossen oder geschweißt wird, unter Bedingungen, bei denen starke Beanspruchungen während der Abkühlung auftreten, der Si-Geh. nicht den Fe-Geh. übersteigen soll. — Schrifttumsangaben. Diskussion. (J. Inst. Metals **73**. 273 bis 284. Jan. 726—38. Aug. 1947. Birmingham, Univ.) HOCHSTEIN. 6442

David J. Mack, *Die isothermische Umwandlung einer eutektoiden Aluminium-Bronze.* Untersucht wurde die isotherm. Umwandlung einer sehr reinen eutektoiden Al-Bronze mit 88,07(%) Cu, 11,81 Al, 0,02 Fe u. 0,01 Mn. Es wurde die Arbeit von SMITH u. LINDLIEF (Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. **104**. [1933.] 69) in allen wesentlichen Einzelheiten nachgeprüft u. das Ergebnis dieser Forscher über die Phasenumwandlungen bestätigt. Es wurde gezeigt, daß die martensit. Phase, die entweder von der β- oder β_1-Phase gebildet wird, sich bei einer geeigneten Temp. zu einer perlit. umwandelt. Die Umwandlung in der festen β-Lsg. (von β zu β_1) tritt nicht unter 93° auf. Das von COONS u. BLICKWEDE (Trans. Amer. Soc. Metals **35**. [1944.] 284) vorgeschlagene, 1% Chromsäure enthaltende elektrolyt. Ätzmittel erwies sich sehr gut für die Entw. der bei der isotherm. Umwandlung von Al-Bronzen gebildeten Gefüge. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. **14**. Nr. 6. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2242. 1—16. Sept. 1947. Madison, Univ. of Wisconsin.) HOCHSTEIN. 6442

M. K. B. Day und **H. W. L. Phillips**, *Der Aufbau von Aluminium-Legierungen mit Kupfer und Mangan.* Es wurde der Aufbau der tern. Al–Cu–Mn-Legierungen nach langsamer Abkühlung durch therm. u. mkr. Verff. in einem Gebiet mit 0—18% Cu u. 0—8% Mn im Einzelnen untersucht. Die vorliegenden Gefügebestandteile waren: $MnAl_4$, $MnAl_6$, α(Cu–Mn), $CuAl_2$ u. Al. In Abhängigkeit von der vorhandenen Cu-Menge reagiert $MnAl_4$ peritekt. mit der Fl., um entweder $MnAl_6$ oder α(Cu–Mn) zu bilden. $MnAl_6$ reagiert peritekt. mit der Fl., um α(Cu–Mn) zu bilden. Die invarianten Punkte wurden gefunden zu:

	vorliegende Phasen	Zus. % Cu	Zus. % Mn	Temp. °C
Peritektikum	$MnAl_4$, $MnAl_6$, α(Cu–Mn), Fl.	15,75	2,2	625
	Al, $MnAl_6$, α(Cu–Mn), Fl.	14,85	0,9	616
tern. Eutektikum	Al, α(Cu–Mn), $CuAl_2$, Fl.	32,5	0,6	547,5

Im prim. Al-Feld ist die Liquidus-Temp., für die Änderungen im Cu-Geh. sehr empfindlich u. wird prakt. durch Änderungen im Mn-Geh. nicht beeinflußt. Im prim. $MnAl_4$-Feld tritt das umgekehrte Verh. auf. Im prim. $MnAl_6$-Feld wird die Liquidus-Temp. zu gleichen Teilen durch Änderungen im Cu- u. Mn-Geh. beeinflußt. Bei einem Cu-Zusatz zu 1,25%ig. Mn-Legierungen wird die Solidus-Temp. wie folgt erniedrigt: α(Cu–Mn) erscheint bei 0,3% Cu u. 616° u. $CuAl_2$ bei 0,4% u. 547,5°. Mn-Zusätze haben nur einen geringen Einfl. auf das Gefüge von 4%ig. Cu-Legierungen, bis das $MnAl_6$-Feld bei 1,6% auftritt. (J. Inst. Metals **74**. 33—54. Sept. 1947. Bucks, British Aluminium Co.) HOCHSTEIN. 6442

G. V. Raynor und **P. C. L. Pfeil**, *Der Aufbau der aluminiumreichen Aluminium–Eisen–Nickel-Legierungen.* Infolge von in der Fachliteratur aufgetretenen Unterschiedlichkeiten in den veröffentlichten Zustandsschaubildern von Al-reichen Legierungen des Syst. Al–Fe–Ni wurde dieses Syst. erneut mkr. u. röntgenograph. untersucht; zusätzliche Angaben wurden erhalten durch Analysen von Primärkrystallen, die aus den langsam abkühlenden Legierungen entnommen wurden. Isotherm. Schnitte wurden

bei 600 u. 550° bestimmt u. die allg. Form der früher veröffentlichten Zustandsschaubilder wurde bestätigt. Differenzen bestehen jedoch zwischen den Lagen der Phasengrenzen beim Gleichgewicht u. nach langsamer Abkühlung. Die mkr. erkannten Bestandteile waren $FeAl_3$, $NiAl_3$ u. die tern. Verb. T (FeNi). Die letztere ist unterscheidbar von $NiAl_3$ durch Behandlung der mkr. Schliffe mit einer wss. KOH-Lsg., der eine Ätzung in einer wss. Lsg. von HCl, HNO_3 u. HF folgt. Das Ätzverhalten von $NiAl_3$ ist etwas veränderlich. Die Analyse der entnommenen Primärkristalle ergab, daß $FeAl_3$ geringe Beträge von Ni löst, während $NiAl_3$ geringe Beträge von Fe löst. Ähnliche Unterss. mit entnommenen Proben des T(FeNi) zeigten, daß ihre Zuss., welche etwa der Zus. $FeNiAl_9$ entsprechen, dargestellt werden können durch eine Atomauswechselung des Fe in diesem Gefüge durch Ni. (J. Inst. Metals **73**. 397—419. Febr. 1947. Birmingham, Univ.) HOCHSTEIN. 6442

Je. M. Saretzki, *Korrosionszerreißung der Elektronlegierung AZM in verschiedenen Medien.* Vf. untersucht die allg. Korrosion (Gewichtsverlust) u. die Korrosionszerreißung (Kz.) von deformierten Plättchen (160 × 15 × 1 mm) der *Legierung AZM* (6% Al, 1% Zn, 0,5% Mn; Rest Mg) in H_2SO_4, Na_2CO_3, NaCl u. $K_2Cr_2O_7$ verschied. Konzz. (Diagramme). In 1 n Na_2CO_3 ist der Gewichtsverlust fast gleich dem in 0,005 n, die Neigung zur Kz. ist dagegen in der 1n Lsg. wesentlich größer; bei H_2SO_4 erhöht sich zunächst die Neigung zur Kz. mit einer Zunahme der allg. Korrosion, geht durch ein Maximum u. sinkt ab. Bei Zugabe von $K_2Cr_2O_7$ zu NaCl ist die Neigung zur Kz. mehrere hundertmal größer. (Vgl. auch C. **1949**. I. 728.) (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **58**. 77—79. 1/10. 1947. Staatl. wiss. Forschungsinst. für Flugzeugmaterialien.) AMBERGER. 6444

Alexander Squire, *Sinterstücke aus Eisen-Graphit-Pulver.* Es wird der Einfl. der Herstellungsbedingungen auf die Eigg. von Sinterstücken aus Fe–Graphit-Pulvern untersucht. Die Unterss. werden an Mischungen aus 99% Fe u. 1% Graphit von 4 unterschiedlichen Korngrößen ausgeführt u. es wird der Einfl. der Sintertemp. (1000—1200°), der Sinterdauer ($^1/_2$—3 Stdn.) u. des Preßdrucks (75—140 kg/mm²) auf die D. u. Zugfestigkeit der Stücke ermittelt. Hierbei zeigt sich, daß die Festigkeit in dem Maße zunimmt, wie die Korngröße abnimmt. Eine Zunahme in der Sinterungszeit bringt für alle Korngrößen bei Tempp. von 1000 u. 1050° das größte Anwachsen in der Zugfestigkeit. Eine weitere Steigerung der Sinterungstemp. bringt nur noch eine geringe Steigerung der Zugfestigkeit. Ebenfalls erhöht die Zunahme des Preßdrucks die Zugfestigkeit. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. **14**. Nr. 3. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2164. 1—10. April 1947. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Electric Corp.) HOCHSTEIN. 6474

John C. Redmond, *Metallurgische Betrachtungen über Hartmetall-Legierungen.* Überblick über die metallurg. Probleme, die bei den stets nicht völlig geschmolzenen Hartmetall-Zuss. auftreten. Behandelt wird der Einfl. der Herstellungsbedingungen auf das Gefüge, bes. von W-haltigen Hartmetallen, u. der Korngröße u. Porosität auf die physikal. Eigg., wie Härte u. Biegefestigkeit. (Iron Age **159**. Nr. 5. 42—45. 150. 30/1. 1947.) HABBEL. 6476

K. G. Robinson, *Die Prüfung der Warmhärte.* Erörterung des neuzeitlichen Schrifttums. Ausblick auf die Weiterentwicklung. (Metallurgia [Manchester] **36**. 45—46. Mai 1947.) HABBEL. 6480

W. A. Kisslik, *Anwendung der Härte- und Mikrohärteuntersuchung beim Studium der Oberflächenreibung.* Vergleichsunterss. an *Stahl* zeigen, daß der Verschleiß sinkt mit steigendem C-Geh. u. steigender Härte u. bei gleichem C-Geh. u. gleicher Härte mit steigender Menge an streifigem Zementit im Perlit. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 71—77. Jan. 1947.) HOCHSTEIN. 6480

Je. M. Schewandin, *Einige Angaben über den Einfluß des Oberflächenzustandes auf die Kaltbrüchigkeit des Stahls.* Die Änderung der krit. „Sprödigkeitstemp." wird mit stat. Belastungsverss. beim gewöhnlichen Weichstahl u. zugleich P-haltigem Eisen mit Belastung von Schlagge chwindigkeit geprüft. Es werde außerdem Eisen mit 0,20% C u. P-haltiges Eisen, beides bei 1200° überhitzt, untersucht. Glatte Werkstücke, ob roh geschliffen oder poliert, zeigen kaum Unterschiede, Werkstücke mit groben Kratzern sind bedeutend spröder. Schlagartige Belastungen u. weichere Einschnittsformen begünstigen die Kaltbrüchigkeit. Der geringe Einfl. der Glätte der Oberfläche ist nicht der Eigenheit des P-haltigen Eisens zuzuschreiben. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 596—600. Mai 1947. Leningrad, Physikotechn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. WILPERT. 6480

Ja. M. Potak, *Bewertung der Neigung gehärteter Stähle zur plötzlichen Zerstörung unter der Wirkung einer statischen Belastung.* Unterss. zeigen, daß stat. Druck- u.

Zugspannungen verschiedenartig auf die Veränderung des Widerstandes gegen n. Spannungen einwirken. Der plötzliche Bruch gehärteter Stähle ist nicht die Folge einer plast. Verformung, da beim Zug u. Druck eine gleichartige plast. Verformung auftritt, der Widerstand aber gegen n. Spannungen verschieden verändert wird. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 77—84. Jan. 1947.) HOCHSTEIN. 6480

Paul Bastien und **Louis Beugras**, *Untersuchungen über die Streuung bei Zugversuchen an Grauguß*. Die Materialunters. an Grauguß auf Scherung u. Biegung ergab, daß die Ergebnisse einer Anzahl von Verss. sich nicht nach dem GAUSS schen Gesetz gruppieren. Wenn man die mittlere Streuung aus der Minimumsbreite aber ermittelt, erhält man etwa 25 kg/mm² u. einen Streubereich von 7 kg/mm². Es werden damit die Ergebnisse des Zugvers. verglichen, der zum Teil an Proben mit zylindr. Kopf oder Gewindekopf ausgeführt wurde. Es ergab sich bei 32,8 kg/mm² mittlerer Bruchlast ein mittlerer quadrat. Fehler von 0,5—0,6 kg/mm². Ferner zeigte sich bei Wahl der gleichen Gußtypen das GAUSS sche Gesetz, mit einer Streuung von 1,5 kg/mm². (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224**. 1330—32. 12/5. 1947.) A. KUNZE. 6480

D. McLean, *Schichtungen: Metallographischer Nachweis des Gleitens*. Regelmäßige kreuzweise laufende Schichtungen werden unter dem Mikroskop in schwach(8%) verformtem Messing (70 : 30) auf elektrolyt. polierten u. geeignet geätzten Querschnitten beobachtet. Es wird gezeigt, daß diese Schichtungen Querschnitte durch Gleitebenen sind, die gerutscht sind u. wahrscheinlich eine ungleichförmige Verformung auf diesen Flächen anzeigen. Bisher konnte diese Schichtung wahrscheinlich infolge der Unvollkommenheit des mechan. Polierens nicht beobachtet werden. — Diskussion. (J. Inst. Metals **74**. 95—100. Okt. 1947. 638. Aug. 1948. Teddington, Nat. Physical Labor.) HOCHSTEIN. 6482

—, *Das Betatron im Picatinny Arsenal*. Kurze Beschreibung der von der ALLIS-CHALMERS MFG. CO. gebauten 20-MeV-Anlage zum Durchstrahlen von Stahl bis zu 18 in. (ca. 460 mm) Dicke. (Metal Progr. **51**. 256. Febr. 1947.) KREIZ. 6484

J. A. Wheeler und **M. A. Jaswon**, *Die Breite der Röntgenstrahlenbeugungslinien von Martensit*. Mittels röntgenograph. Unterss. an Stahl mit 1,35% C ohne u. mit den üblichen Beimengungen wurde die Ursache der Martensitlinienverbreiterung bestimmt. Die Veränderung der Weiten der Röntgenstrahlbeugungslinien von Martensit wurde mit dem BRAGGschen Winkel unter Verwendung der Meth. von JONES experimentell ermittelt u. es wurde festgestellt, daß die Verbreiterung der Martensitlinien weniger von kleinen Partikeln als von ausgeglichenen inneren Spannungen herrührt. (J. Iron Steel Inst. **157**. 161—66. Okt. 1947. Birmingham, Univ.) HOCHSTEIN. 6484

Richard K. Lee, *Einflüsse der chemischen Zusammensetzung bei austenitischen Elektroden*. Bei austenit. Elektroden von Typ *308* A. I. S. I. (20% Cr, 11% Ni) nimmt die Neigung zu Schweißnahtrissen zu mit steigendem Geh. an C u. P u. abnehmendem Verhältnis Cr : Ni. Rißfreie Schweißen können erwartet werden bei $<0{,}1\%$ C, $<0{,}02\%$ P u. bei einem Cr : Ni-Verhältnis $>2{,}0$, besser $\sim 2{,}2$. Bei A. I. S. I.-Elektroden Typ *309* mit 25% Cr u. 12% Ni wirkt sich ein für die Warmverformbarkeit günstiger Zusatz von N sehr ungünstig auf die Schweißbarkeit aus. Es ist kaum möglich, mit N-legierten 25/12-Elektroden rißfreie Schweißnähte zu erhalten. (Metal Progr. **51**. 445—47. März 1947. York, Pa., McKay Co.) KREIZ. 6506

Je. M. Schewandin, *Zur Frage der Beurteilung der mechanischen Eigenschaften von Metall in Schweißverbindungen*. Den geringsten Wert für die Beurteilung der Güte von Metallen, bes. *Stahl* in Schweißverbb. hat die Best. der Festigkeitswerte, wie sie beim n. Zerreißvers. unter Zugbeanspruchung durchgeführt wird. Die größte Bedeutung aus den stat. Festigkeitswerten haben die Plastizität u. Größe der Kriechgrenze, wobei letztere durch den Biegevers. ermittelt werden muß. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 99—111. Jan. 1947.) HOCHSTEIN. 6506

Je. A. Greil, *Beurteilung der Schweißbarkeit von Baustählen*. Vorausbest. des Schweißverhaltens von Baustählen auf Grund der Abkühlungsgeschwindigkeit der beeinflußten Schweißzone eines jeden Stahles in Abhängigkeit von der Stromstärke, Lichtbogenspannung, Arbeitsgeschwindigkeit, Anfangstemp. sowie der Werkstoffstärke u. der Art der Schweißverbindung. Besprechung der einschlägigen amerikan. Arbeiten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 84—99. Jan. 1947.) HOCHSTEIN. 6506

T. N. Armstrong, *Das Schweißen nickelhaltiger Konstruktionsstähle*. Steigende Gehh. an C, Mo, Mn, Cr u. Ni bewirken eine ansteigende Härte nach dem Schweißen. Vorwärmung vor dem Schweißen bei 149° u. 315° setzt die Härte bei mittellegierten Stählen nach dem Schweißen herab. Für die Vorbest. der Härte nach dem Schweißen wird eine Formel nach EDSON angegeben: ln Härte (VICKERS) $= 1{,}957 + 1{,}141 \times (\%)$C

$+ 0{,}193 \times Mn + 0{,}086 \times Ni + 0{,}160 \times Cr + 0{,}363 \times Mo + 0{,}180 \times V + 0{,}03 \times Cu$. Für die Schweißrissigkeit wird die Prüfung nach REEVE angegeben, bei der aus 2 aufeinandergeschweißten Blechen 3 Proben ausgeschnitten u. auf Härte u. Risse untersucht werden. Schweißelektroden mit 0,12(%) C, 0,45 Mn, 0,45 Cr, 0,7 Mo, 1,7 Ni u. 0,15 V haben die höchste Festigkeit u. Streckgrenze in Vgl. zu niedriger legierten. Anlassen geschweißter Proben bei 370—650° setzt die Festigkeit u. Streckgrenze bei Steigerung der Dehnung u. Einschnürung herab. Beim Brennschneiden setzt eine Vorwärmung der zu schneidenden Stellen die Härte herab. Zunehmendes Legieren bewirkt eine Steigerung der Härte, wobei eine Anreicherung von C u. Ni in der Schnittfläche auf den doppelten Wert des Grundmetalls eintritt. (Rev. du Nickel **12**. Nr. 2. 8—12. Okt./Dez. 1946. **13**. Nr. 1. 1—12. Jan./März 1947.) BAEDEKER. 6506

George Black, *Schutz von Verzinkungen durch Chromatüberzüge.* Es werden das *Cronak*-, das *Iridite* u. das *Unichrome*-Verf. beschrieben, die verzinkte Oberflächen durch Behandeln mit chromathaltigen Lsgg. gegen die Einw. von Feuchtigkeit u. Kondenswasser unempfindlich machen u. das Unansehnlichwerden der verzinkten Teile verhindern. (Materials and Methods **25**. Nr. 4. 113—16. April 1947.) KREIZ. 6528

E. A. Gulbransen und **W. S. Wysong,** *Dünne Oxydfilme auf Molybdän.* Es wurden Mikrowägebestimmungen im Vakuum von der Oxydation von Mo bei Tempp. von 250—450° ausgeführt u. die Wrkg. von Druck, Oberflächenvorbereitung, einer Konz. eines inerten Gases im Gitter, von cycl. Temp.-Behandlungen u. von Vakuum untersucht. Die Oxydation folgt einem parabol. Gesetz von 250—450°. Abweichungen beginnen bei 450° aufzutreten. Die Red. der Oberflächenoxyde wird über ein Temp.-Gebiet von 500—600° u. die Verdampfungsgeschwindigkeit von dicken Oxydfilmen bei Tempp. von 474—523° ermittelt. Im Vakuum von der Höhe von 10^{-6} mm Hg u. bei erhöhten Tempp. wird ein Oxydationsvorgang beobachtet. Das gebildete Oxyd ist MoO_2. Dieses Oxyd übt eine Schutzwrkg. gegenüber einer weiteren Rk. im Vakuum bei Tempp. bis zu 1000° aus. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. **14**. Nr. 6. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2226. 1—17. Sept. 1947. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Electric Corp.) HOCHSTEIN. 6530

E. A. Gulbransen und **W. S. Wysong,** *Dünne Oxydfilme auf Wolfram.* Es wurden Mikrowägebestimmungen im Vakuum von der Oxydation von W bei Raumtemp. bis zu 550° ausgeführt u. der Einfl. einer Oberflächenvorbereitung, der Größe der Oberfläche u. des Druckes auf die Oxydationsgeschwindigkeit untersucht. Ferner wurde die Red. der Oxyde in einem Temp.-Gebiet von 500—700° durch H_2 ermittelt. Das Hochtemp.-Vakuumverh. von W-Oxyden wurde bei Tempp. von 600—1025° bestimmt. Die Oxydation folgt einem parabol. Geschwindigkeitsgesetz zwischen 400 u. 500°. Abweichungen davon treten bei 550° u. niedrigen Tempp. auf. Eine Filmbldg. bei Raumtemp. wurde bei Proben gefunden, die durch H_2 red. u. in H_2-Atmosphäre abgekühlt waren. Sowohl dicke als auch dünne Oxydfilme auf W können bei Tempp. von 500° u. höher red. werden. Die Verdampfungsfähigkeit von W-Oxyden ist eine Funktion der Temp. u. ihrer Dicke. Dicke Filme verdampfen bei Tempp. von 800°, während dünne Filme eine höhere Temp. hierzu erfordern. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. **14**. Nr. 6. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2224. 1—17. Sept. 1947. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Electric Corp.) HOCHSTEIN. 6530

J. W. Hickman und **E. A. Gulbransen,** *Röntgenuntersuchung von auf Molybdän, Wolfram sowie auf den Legierungen von Molybdän, Wolfram und Nickel gebildeten Oxydfilmen.* Röntgenograph. Elektronenbeugungsunterss. an dünnen Oxydfilmen werden als Zustandsschaubilder der Oxyde auf einer Zeit–Temp.-Skala wiedergegeben. Sie zeigen, daß die oxyd. Gefüge der dünnen Filme ident. sind mit denen der Oxydmassen, wie sie durch Röntgenunterss. bestimmt wurden. Der Übergang von WO_3 zu WO_2 auf W tritt bei niedrigeren Tempp. für dünnere Filme auf. Nur Mo- oder W-Oxyde werden auf Legierungen mit 80(%) Mo u. 20 W sowie 93 Mo u. 7 Ni u. 93 W u. 7 Ni erhalten. Dies steht in Übereinstimmung mit den thermodynam. Angaben über die festen Phasenrkk. zwischen NiO u. W oder Mo. Der Zusatz von Ni zu Mo erhöht das Existenzgebiet von MoO_3 um ungefähr 200°. Der Zusatz von W zu Mo erhöht das Existenzgebiet von MoO_3 um 100° u. der von Ni zu W erniedrigt das Gebiet von WO_3 um ca. 100°. Die O_2–W- u. O_2–Mo-Beziehungen wachsen mit der Oxydationszeit bei konstanter Temperatur. Die Oxyde Mo_4O_{11} u. W_4O_{11} wurden im Temp.-Gebiet von 300—700° ni ht festgestellt. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. **14**. Nr. 3. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2144. 1—17. April 1947. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Laborr.) HOCHSTEIN. 6530

W. D. Clark, *Beitrag zur selektiven Korrosion von Phosphorbronze im Warmwasserbetriebe.* Es wurde gefunden, daß Flügelräder aus Phosphorbronze, Pumpen für Warm-

wasser u. Kondensat auf Kraftstationen einem Korrosionsangriff ausgesetzt sind, der dem der Entzinkung analog ist. Die Art u. die Erzeugnisse dieses Angriffs werden mkr., analyt. u. röntgenograph. untersucht. Die Gußstücke waren hochporös, u. das in die Poren eindringende W. hat zu einer Bldg. von Cu-Teilchen u. von SnO tief im Metall geführt. Der Korrosionsangriff hat an der bearbeiteten Oberfläche eingesetzt. Wenn die Oberfläche nicht bearbeitet ist, dann ist die Korrosion nur unwesentlich, erzeugt aber Strukturen, welche noch nicht geklärt werden können. — Schrifttumsangaben. Diskussion. (J. Inst. Metals **73**. 263—71. Jan. 763—67. Aug. 1947. Billingham, Imperial Chemical Industries, Ltd.) HOCHSTEIN. 6538

Humphreys Investment Co., übert. von: **Ira B. Humphreys**, Denver, Colo., V. St. A. *Konzentrieren von Erzen und sandhaltigen Mineralien.* Die Gemische unterschiedlicher, D. fließen, in W. oder einer anderen Fl. aufgeschlämmt, auf einer spiral- oder schneckenförmigen Rinne abwärts. Die Tiefe des Stroms nimmt von außen nach innen ab, so daß er an der inneren Wand der Rinne nur in Filmdicke fließt. Die festen Bestandteile trennen u. schichten sich dabei nach der Dichte. Öffnungen am Grunde der inneren Schneckenwand dienen zum Abführen der konzentrierten getrennten Bestandteile. Wiederholte W.-Zufuhr begünstigt die Schichtung u. Konzentration. (**A. P. 2 431 559** vom 10/4. 1943, ausg. 25/11. 1947.) HOLM. 6361

Humphreys Investment Co., übert. von: **Ira B. Humphreys**, Denver, Colo.) V. St. A., *Konzentrieren von Erzen.* Die Einrichtung gleicht im allg. der nach dem A. P. 2 431 559 (vgl. vorst. Ref.). Der Unterschied besteht im wesentlichen in der Längsunterteilung der Rinne durch eine Wand mit solcher Steigung, daß die Konzentrate, sich nach dem inneren Rand zu sammeln u. in der Zu- u. Abfuhr das Spül- u. Waschwasser. Die an den im Querschnitt tiefsten Stellen der Rinne befindlichen Öffnungen sind mit tellerförmigen Abdeckungen versehen. Sie begünstigen die Abfuhr der Konzentrate gleicher Dichte. (**A. P. 2 431 560** vom 21/8. 1944, ausg. 25/11. 1947.) HOLM. 6361

* **Benvenuto Anatrella**, *Stahl* enthält 0,06—0,08(%) C, 1,8—1,9 Al, 22—24 Cr, 0,2—0,4 Mo u. 1,7—1,8 Si; sein F. liegt bei 1800°, seine Festigkeit beträgt 80,9 kg/mm². Der C-Geh. darf bis auf 0,1% erhöht sein. (**It. P. 426 498**, ausg. 27/10. 1947.) HABBEL. 6411

* **Egon H. Schwarz**, *Chrom-Wolfram-Kobalt-Molybdän-Stahl.* Schnelldrehstähle behalten ihre guten Eigg. u. sind leicht zu behandeln u. zu schmieden, wenn der Cr-Geh. unter 10(%) der Summe der Nichteisenbestandteile bleibt. Noch bessere Schmiedeeigg. werden erhalten, wenn der Stahl 0,3—1 Cu enthält. Eine typ. Zus. ist etwa 1 C, 8—18 Co, 0,5—2 Cr, 0,1—1 Mo, 10—20 W, 0,1—0,3 Mn, 0,2—0,3 Si u. Rest Fe. Ferner können noch 0,3—1 Ta vorhanden sein. (**Schwz. P. 247 485**, ausg. 17/11. 1947.) HABBEL. 6411

* **Ubaldo Calistri** und **Zaccheo Pensa**, *Entfernung von Kupfer aus Legierungen.* In eine geschmolzene Legierung mit ca. 15(%) Cu, 15 Sb, 20 Sn u. 50 Pb wird Al-Pulver eingerührt. Es entsteht eine Krätze mit ca. 50% Cu, während die Legierung Cu-frei ist. (**It. P. 423 207**, ausg. 7/7. 1947.) GEISSLER. 6433

Charles Greenblatt, übert. von: **Axel Westin**, Milwaukee, und **Sven Westin**, Elm Grove, Wis., V. St. A., *Warmpressen von Metallwerkstücken*, bes. von Hohlkörperenden in einer Matrize, deren Untergesenk gleichzeitig zur direkten elektr. Erhitzung der Werkstücke während der Verformung eingerichtet ist. Das Untergesenk besteht aus 2 elektr. gegeneinander isolierten u. an eine Stromquelle angeschlossenen Hälften, die beim Eintritt des drehend eingepreßten hohlzylindr. Werkstückes durch dieses kurzgeschlossen werden, so daß infolge des Stromdurchganges das zusammengepreßte Werkstückende zu einem geschlossenen Boden verschweißt wird (A. P. 2 309 561). — Der Reibungswiderstand zwischen dem rotierenden Werkstück u. dem Untergesenk wird durch Verwendung einer elektr. leitenden Schmiermittelpaste vermindert, die entweder aus 20(%) Graphit, 45 NaCl sowie Mineralöl, vorzugsweise mit einem S-Zusatz, der nach Verdampfung des Öles dessen Rolle als Trägerstoff übernimmt u. das Sintern u. Festsetzen des Schmiermittels verhindert, oder aus 15—30 Graphit u. einem zu gleichen Teilen aus NaCl u. S bestehendem Rest zusammengesetzt ist. (**A. FP. 2 309 561** vom 30/1. 1941, ausg. 26/1. 1943 u. **2 460 062** vom 25/7. 1945, ausg. 4/11. 1947.) WÜRZ. 6491

Radio Corp. of America, Delaware, übert. von: **Wesley M. Roberds**, Collingswood, N. J., V. St. A., *Induktionshärtung von Zahnrädern* u. sonstigen Stahlwerkstücken. Zum örtlichen Schutz der nicht mitzuhärtenden Zahnspitzen werden diese mit einer als Nebenschluß dienenden, losen oder satt anliegenden Abdeckung aus elektr. gut leitendem Metall (Ag, Cu) geringerer Impedanz umgeben, die als Leitungsbrücke für die induzierten Hochfrequenzströme wirkt, die Zahnspitzen elektr. abschirmt u. deren

Erhitzung verhindert. Neben einer fertigen, annähernd formgerechten Abdeckung kommen hierfür aufgestrichene, gespritzte oder galvan. aufgebrachte Metallüberzüge in Betracht. (**A. P. 2 426 053** vom 27/2. 1943, ausg. 19/8. 1947.) WÜRZ. 6493

Metals & Controls Corp., übert. von: **George Durst**, Attleboro, Mass., V. St. A., *Lot*, das aus verschied. Metallen oder Legierungen zusammengesetzt ist. Drahtstücke, Folienabschnitte oder dgl. mit einer Dicke von $<0{,}1$ mm aus Ag, Ag-Legierung oder Silberlot werden in Formen gefüllt oder zu Barren gepreßt, die mit Sn, Cd oder ihren Legierungen getränkt werden. Die M. wird dann auf die gewünschte Dicke gewalzt. Die Menge an Tränkungsmetall soll <50, vorzugsweise 19—21(%) betragen. Als Grundmetall kommen neben Ag, Legierungen des Ag mit 5—25 Zn, 5—25 Cd, bis 30 Cu u. bis 10 Sn in Betracht. Zum Tränken kann man Legierungen mit bis 15 Sb, bis 10 Pb, bis 10 Bi, bis 50 Zn, Rest mindestens 50 Sn oder Cd benutzen. Die niedrig schm. Lote ergeben geschmeidige, leicht kalt verarbeitbare Verbb. von hoher Festigkeit. (**A. P. 2 431 611** vom 9/3. 1944, ausg. 25/11. 1947. Can. Prior. 27/3. 1943.) GEISSLER. 6505

Under Water Welders & Repairers Ltd., übert. von: **Robert Henry Farmer Boot**, London, Engl., *Lichtbogenschweißelektrode*, bes. für Schweißungen unter Wasser. Die Elektrode besteht aus einem Stahlkern, der von einer Flußmittelschicht umgeben ist, die ihrerseits mit einem Überzug eines zähfesten Polymers der Vinylgruppe oder einer substituierten Vinylverb. versehen ist. Als Polymere kommen bes. in Betracht: Polyvinylchlorid, Vinylacetat, Methylmethacrylat, Methylacrylat u. Styrol. Beispiel: 15% Polyvinylchlorid werden in 85% Xylol oder Toluol gelöst. Diese Lsg. wird mit einem Flußmittel aus 45(%) mineral. TiO_2 (Rutil), 10 Kaolin, 15 Ferromangan (bis 90% Mn u. 1% C), 10 K-Feldspat, 10 Magnesit, 5 Na_2SiO_3 u. 5 Magnetit zu einer Paste verrührt, mit der die Stahlelektrode im Tauch- oder Strangpreßverf. überzogen wird. Die dann durch Trocknung gehärtete Flußmittelschicht wird in eine Lsg. aus 15(%) Polyvinylchlorid, 5 eines zu gleichen Teilen aus Dibutylphthalat u. Trikresylphosphat bestehenden Plastifizierungsmittels u. 80 Bzl. oder Toluol getaucht u. hierdurch mit einem äußeren Schutzfilm versehen. — Die harte Flußmittelschicht ist wasserundurchlässig u. widersteht selbst längerer Wassereinwirkung. (**A. P. 2 421 594** vom 21/2. 1945, ausg. 3/6. 1947. E. Prior. 15/12. 1943.) WÜRZ. 6507

Battelle Memorial Institute, übert. von: **Charles L. Faust**, Columbus, O., V. St. A., *Anodisches Polieren von Nickel*. Beim anod. Polieren von Ni wird als Elektrolyt eine wss. Lsg. verwendet, welche 5—85 (%) H_2SO_4, 5—85 H_3PO_4, 0,5—2,6 Al^{+++} u. 0,5 bis 1,4 Cr^{+++} enthält. Der Geh. an H_2SO_4 + H_3PO_4 soll wenigstens 50% u. nicht über 90% der Lsg. ausmachen. Beispiel: Ein Bad, welches 15 H_2SO_4, 63 H_3PO_4, 0,5—2,6 Al^{+++} u. 0,5—1,4 Cr^{+++} enthält, wird bei 175° F (80° C) unter Anwendung einer Stromdichte von 125—250 Amp/sq. ft. (13,5—27 Amp/dm²) zum Elektropolieren von Ni benutzt. (**A. P. 2 429 676** vom 24/4. 1942, ausg. 28/10. 1947.) HANS HOFFMANN. 6515

* **Canadian General Electric Co., Ltd.**, übert. von: **James Allan Byers**, *Elektrolytische Brünierung*. Der zu behandelnde Gegenstand wird als Kathode in einen Elektrolyten eingetaucht, der $Zn(CN)_2$, $Cu(CN)_2$ u. NaOH enthält. Die Konz. an Cu soll 0,1—0,25 oz./U. S. gal (0,8—19 g/l) betragen, die Arbeitstemp. 75—100° F (24—38° C), die Stromdichte 10—50 Amp/sq. ft. (1,1—5,4 Amp/dm²), die Spannung 2—4 V. Nach der elektrolyt. Behandlung wird der Gegenstand 5—10 Sek. lang in eine verd. HNO_3-Lsg. eingetaucht. (**Can. 444 509**, ausg. 14/10. 1947.) KALIX. 6535

G. T. Bachwalow und A. W. Turkowskaja, Korrosion und Metallschutz. Moskau: Metallurgisdat. 1947. 26 Rbl. [russ.]

—, Centenaire de l'A. I. Lg. Congrès 1947. Sektion Metallurgie. Sous-section Sidérurgie. A. I. Lg. 12, Quai Paul van Hoegarden. Liège. 1 vol. (268 S.) fr. 350,—.

—, Molybdenum. Steel, Irons, Alloys. 2nd ed. London: Climax Molybdenum Company of Europe Ltd. 1947. [XII + 394 S. m. Abb. u. 84 Tafeln]

IX. Organische Industrie.

Imperial Chemical Industries Ltd. und **Charles William Scaife**, England, *Herstellung von organischen Nitroverbindungen*, z. B. Dinitroverbb., Nitroalkoholen, Nitronitraten. Man setzt ein aliphat. Monoolefin, das mindestens 7 C-Atome enthält, ein cycl. Monoolefin, das mindestens 5 Kern-C-Atome aufweist, ein Substitutionsprod. einer solchen Verb. oder Gemische dieser Stoffe mit N_2O_4, gegebenenfalls in Ggw. von O_2 oder Luft, um. Ein oder mehrere Substituenten können aromat. sein. Die während der Rk. auftretenden Nitrite müssen hydrolysiert werden. So entstehen beim Verrühren der Reaktionsprodd. mit W. oder einem aliphat. Alkohol von weniger als 6 C-Atomen (Methanol) aus den Nitronitriten Nitroalkohole. Diese können aus der wss. Lsg. mit Methyläther oder dgl. extrahiert u. dann durch Dest. unter vermindertem Druck isoliert

werden. Die Dinitro- u. anderen Nitroverbb. werden aus dem verbleibenden Öl nach Auswaschung mit W. gewonnen, sei es durch Verfestigung u. Abscheidung der Dinitroverbb. mittels eines geeigneten Lösungsm., sei es durch Vakuumdestillation. Manchmal ist bei der Nitrierung die Ggw. eines Lösungsm. nötig; hierfür eignen sich gesätt. aliphat., alicycl. oder aliphat.-alicycl. Verbb., die nur C, H u. O, ferner keine O-haltigen Gruppen außer Äther- oder Estergruppen u. keine 3- oder 4-gliedrigen Kerne enthalten (Ameisensäureester kommen nicht in Betracht), dann gesätt., heterocycl. oder aliphat.-heterocycl. Verbb., die nur aus C, H u. O bestehen, C u. O nur im Ring enthalten, keine anderen Gruppen als H-Atome, KW-stoff-, Äther-, Esterreste u. keine 3- oder 4-gliedrigen Ringe aufweisen. Sie sollen bei n. Temp. unterhalb 180° sd. u. unterhalb 50° schm. u. können mit anderen inerten Lösungsmitteln, z. B. gesätt. KW-stoffen, gemischt sein. Erwähnt sind: *Dimethyl-, Diisopropyl-, Diisoamyl-, Di-n-propyl-, Di-n-amyläther, Methylal, Dioxan, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, Methyltetrahydrofuran u. -pyran, Äthyl-, Propyl-, Amylacetat.* Die Menge O_2 soll 0,1—0,3 Mol/1Mol KW-stoff betragen; N_2O_4 soll frei von HNO_3 oder unter den Reaktionsbedingungen HNO_3 liefernden Stoffen sein. — Als Olefine kommen z. B. in Betracht: Trimethylpentene, Cyclohexen, Ölsäure, Paraffinspaltungsprodd., Acrylsäureäthylester. — Z. B. fügt man einer Lsg. von 1830 g Methyläther u. 790 g N_2O_4 bei 0° in 4 Stdn. unter Rühren 332 g *2.4.4-Trimethylpenten-(1)* zu. Dann verjagt man N_2O_4 u. den Äther, wäscht das Öl mit dem doppelten Vol. W., löst es in Bzl., befreit es von der wss. Schicht, trocknet die benzol. Lsg. mit Na_2SO_4, destilliert das Bzl. ab u. fraktioniert den Rückstand im Vakuum: Fraktion 1 besteht aus *2.4.4-Trimethyl-1-nitropentanol-(2)*, Kp. 80—84°, Fraktion 2 aus *2.4.4-Trimethyl-1.2-dinitropentan*, Kp. 100—110°. — Aus *Ölsäure Dinitrostearinsäure, Mononitromonooxystearinsäure* u. der *Salpetersäureester dieser Säure.* — Aus *Cyclohexen 1.2-Dinitrocyclohexan* u. *1-Nitrocyclohexanol-(2)*. — Ein weiteres Beispiel für die Nitrierung eines Paraffinspaltungsprod. C_{15} mit einem Monoolefingeh. von 45%. — Aus *2.4.4-Trimethylpenten-(2) 2.4.4-Trimethyl-2.3-dinitropentan, 2.4.4-Trimethyl-3-nitropentanol-(2)* u. etwas *Nitrat dieser letzten Verbindung.* (**F. P. 918 716** vom 11/12. 1945, ausg. 17/2. 1947. E. Prior. 11/12. 1944.) Donle. 450

Imperial Chemical Industries Ltd., Alfred Edgar Ront, Kennet William Gee und **Norman Levy**, England, *Nitrierung von Paraffinen* durch kontinuierliche Behandlung mit N_2O_4 oder HNO_3, dad. gek., daß man die Reaktionsprodd. mindestens einer Reihe folgender Operationen unterwirft: Entfernung von Nitroparaffinen u. W.; Oxydation von Stickoxyden in wenigstens einem Teil der Restgase zu N_2O_4 unter bestimmten Temp.- u. Druckbedingungen; abermalige Umsetzung des so behandelten Gasgemisches unter nitrierenden Bedingungen. Die Nitroparaffine werden am besten durch Kondensation abgeschieden. Für die Oxydation der N-Oxyde wendet man Tempp. bis zu 150° an. Benützt man mehrere Nitrierungszonen, so führt man die Abscheidung von Nitroparaffin u. W. sowie die Oxydation von N-Oxyd nach jeder Nitrierzone oder zwischen zwei beliebigen Reaktionszonen durch. — Z. B. schickt man durch eine Reaktionskammer, in der ein Druck von 5,25 kg/cm² u. eine maximale Temp. von 370° herrscht, pro Stde. ein Gemisch von 106 (Liter) Propan, 57 N_2O_4 u. 63,7 aufoxydiertes, auf 180° erhitztes Restgas (Kontaktdauer: 18 Sek.), trennt aus den abziehenden Gasen das Nitroparaffin durch Abkühlen ab u. erhält pro Stde. 137 Restgas (67% Propan, 21% N-Oxyd, 12% inertes Gas). Die restlichen 60 Gas werden mit 10 O_2 pro Stde. bei 5,25 kg/cm² Druck u. 100° in eine Oxydationskammer geleitet (Kontaktdauer: 50 Sek.). 22%ig. Umwandlung von N_2O_4 in Nitroparaffin. (**F. P. 924 535** vom 28/3. 1946, ausg. 7/8. 1947. E. Prior. 28/3. 1945.) Donle. 510

E. I. du Pont de Nemours & Co., Melvin Adam Dietrich und **Robert Michael Joyce**, V. St. A., *Verhinderung der Polymerisation von Fluoräthylenen, wie 1.1-Difluor-, 1-Fluor-1-brom-, 1-Fluor-2-chlor-, 1.2-Difluor-1.2-dichlor-, 1.1-Difluor-2.2-dichlor-, 1.1.2-Trifluor-2-chloräthylen, Vinylfluorid und besonders Tetrafluoräthylen.* Man setzt ihren O_2-Geh. auf weniger als 40 (Teile) pro 1 000 000 herunter, entweder auf mechan. Wege (fraktionierende Dest.) oder durch Zufügung kleiner Mengen (0,5%) von Stoffen, die mit O_2 reagieren. Solche Stoffe sind „Terpen B", eine Terpenfraktion (Kp. 176—196°; $n_D^{20} = 1{,}470 - 1{,}478$; $D.^{5,6} = 0{,}855—0{,}870$), die hauptsächlich aus Dipenten u. Terpinolen besteht; Vinylcyclohexen; Methacryl-, Croton-, Undecylensäure u. ihre Ester, Amide, Salze; Allylalkohol, Acrolein, 1-Pentin, Propiolsäure, Mono-, Divinylacetylen-Form-, Acet-, Benzaldehyd; H_2S, Äthyl-, Propyl-, Butylmercaptan, Äthandithiol. 2-Methylpentan-2,4-dithiol, Thiophenole, Thioglykol-, γ-Mercaptovalerian-, Thiosalicylsäure; Äthyl-, Butyl-, Dihexylamin, Anilin usw. — Beispiele. (**F. P. 926 601** vom 7/3. 1946, ausg. 7/10. 1947. A. Prior. 15/2. 1943.) Donle. 520

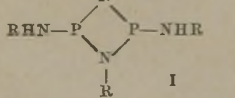
* **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, *Formaldehyd.* Die Oxydation von Methanol zu CH_2O mit O_2-haltigen Gasen bei 430—480° wird in Ggw. von Katalysatoren ausgeführt,

die aus Oxydgemischen bestehen. Man erhält sie z. B. durch Erhitzen von $CaMoO_4$ auf 450°, Zers. mit H_2SO_4 u. Trocknen bei 150°. Auf diese Weise werden Oxydgemische von Mn–Mo, Mg–Mo, Mn–Mo–P, Mn–Mo–P–Na, Mg–Mo–P, Mn–Mo–S u. Mn–Mo–Cd–S hergestellt. — Bes. geeignet sind solche Gemische, die durch Umsetzung von $MnPO_4 \cdot H_2O$ oder $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$ mit $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$ erhältlich sind. Sie können auch Mg, Ca oder Cd statt Mn enthalten. (**E. PP. 593 837** u. **593 838**, ausg. 27/10. 1947.)
NOUVEL. 660

Carbide & Carbon Chemicals Corp., V. St. A., *Herstellung ungesättigter Carbonsäuren.* Man setzt *Keten* (I) u. ein Keton, an dessen CO-Gruppe mindestens ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest gebunden ist, in Ggw. eines Kondensationsmittels um, das aus flüchtigen Halogeniden dreiwertiger Metalle, wie BF_3, $AlCl_3$, $FeCl_3$, u. Gemischen von $B(OH)_3$ mit aliphat. oder aromat. Säuren (Oxal-, Salicylsäure usw.) besteht. Anstatt von reinem I kann man z. B. von den bei der therm. Zers. von Aceton auftretenden Gasgemischen ausgehen. — Wahrscheinlich lagert sich I zunächst an die Carbonylgruppe des Ketons unter Entstehung eines polymeren β-Lactons an, das sich dann unter der Einw. des Katalysators spaltet u. durch Umlagerung zu einer ungesätt. Säure führt. In einer weiteren Umlagerung kann sich eine $\beta.\gamma$-ungesätt. Säure in geringerer Menge bilden. — Es ist zweckmäßig, I oder I-haltiges Gas- oder Dampfgemisch durch überschüssiges Keton, dem eine geringe Menge des Katalysators zugefügt ist, zu leiten. Die Ausgangsstoffe können durch inerte Lösungsmm. verd. werden; die Temp. wird auf ca. −30 bis +40° gehalten. Wenn 1 Mol I mit ca. 2—4 Mol Keton reagiert hat, bricht man ab u. zerlegt das Gemisch, gegebenenfalls nach Neutralisierung. Z. B. werden in 8 Stdn. Zersetzungsgase von Aceton, die 369 g I enthalten, bei ca. 20° in 7,57 Liter *Aceton*, dem 2 g BF_3 als 25%ig. äther. Lsg. zugesetzt sind, verteilt. Dann verjagt man überschüssiges Aceton u. dest. den Rückstand fraktionierend im Vakuum. Aus der Fraktion vom Kp.$_2$ 60—66° werden *Dimethylacrylsäure*, F. 69 bis 70°, u. *Isopropenylessigsäure*, Kp.$_{20}$ 184—185°, gewonnen. — Aus I (durch Pyrolyse von Diketen gewonnen) u. Methylamylketon *Methylamylacrylsäure*, Kp.$_1$ 108°. — Aus Diisobutylketon *Diisobutylacrylsäure*, Kp.$_2$ 116—118°. — Aus Cyclohexanon *Cyclohexylidenessigsäure.* — Aus Dihydroisophoron *1.1.3-Trimethylcyclohexylidenessigsäure*, Kp.$_1$ 128°. — Aus Acetophenon *β-Methylzimtsäure* in 2 stereoisomeren Formen, FF. 127 bis 129° u. 89—90°. — Aus 2-Äthylhepten-3-on-(5) eine *Säure* der Zus. C_2H_5–$CH(CH_3)$–CH=CH–$C(C_2H_5)$ = CH–$COOH$, Kp.$_3$ 135—140°. — Aus Heptadecenon *Nonadecadiensäure*, Kp.$_{1-1\cdot5}$ 170—178°. (**F. P. 924 694** vom 2/4. 1946, ausg. 12/8. 1947.) DONLÉ. 810

* **Distillers Co., Ltd.**, übert. von: **Karl H. W. Tuerck** und **Hans J. Lichtenstein**, *Gewinnung von Crotonsäure.* Die Gewinnung von Crotonsäure aus Lsgg. ihrer Alkalimetallsalze durch Dest. der freien Säure in Ggw. von Mineralsäuren u. H_2O_2 bietet beträchtliche Schwierigkeiten. Die Crotonsäure wird daher, da sie in W. begrenzt lösl. ist, nach der Zugabe von H_2SO_4 im Überschuß der zur Zers. des Alkalicrotonats stöchiometr. nötigen Menge durch Filtrieren abgetrennt. Die abgeschiedene Crotonsäure ist unmittelbar nach dem Trocknen zur Herst. von Crotonsäureanhydrid geeignet. (**E. P. 586 133**, ausg. 7/3. 1947.)
ROICK. 810

General Aniline & Film Corp., V. St. A., *Herstellung von Carbonsäureamiden.* Organ. Phosphazoverbb. werden mit Carbonsäuren nach folgender allg. Gleichung umgesetzt: R–N = P–NHR + 2 R_1–COOH → 2 R_1–CO–NHR + PO_2H.–R u. R_1 bedeuten aliphat. Ketten, alicycl., aromat. oder heterocycl. Kerne oder ihre Substitutionsprodukte. Verwendet man Dicarbonsäuren, so entstehen je nach Natur der Säure u. Reaktionsbedingungen Monoamide, Diamide oder Imide. Die Phosphazoverbb. werden durch Umsetzung eines prim., organ. Amins mit PCl_3, vorzugsweise im Mol.-Verhältnis 5 : 1, gewonnen; es ist möglich, daß sie nicht nur in der oben wiedergegebenen monomeren, sondern auch in der dimeren Form $(R–N = P–NHR)_2$ oder der cycl. Form (I) auftreten. — Die Amidierung wird in einem organ. Lösungsm. bei mäßiger Temp. ausgeführt. Häufig kann man anstatt der fertigen Phosphazoverb. ein rohes Reaktionsgemisch von prim. Amin u. PCl_3 benützen. Das in dem Lösungsm. (Solventnaphtha, Kerosin, Bzl., Octadecylchlorid, Pyridin, Chinolin usw.) gelöste Amid kann von dem gelartigen Nd. von Metaphosphorsäure meist dekantiert werden. — Z. B. rührt man 7,4 (Teile) *Propionsäure* u. 180 einer Toluollsg., die das *Reaktionsprod. von* 32,3 *n-Octylamin u.* 6,9 PCl_3 enthält, 1—2 Stdn. unter Rückfluß, behandelt mit 100 NaOH (10%ig.), dann mit W.-Dampf, löst das sich abscheidende *n-Octylpropionamid* in Ae., versetzt mit HCl u. destilliert. Ausbeute: 13,8 g (73% der Theorie). — Aus *p-Nitrobenzoesäure* u. *Phenylphosphoazoanilid* (II), *p-Nitrobenzanilid.* — Aus *Benzoesäure* (III) u.



I

dem *Reaktionsprod. von n-Butylamin mit PCl_3 n-Butylbenzamid.* — Aus III u. dem *Prod. von Cyclohexylamin u. PCl_3 Benzamidocyclohexan.* — Aus *Nicotinsäure* u. II *Nicotinsäureanilid*, F. 124—126°. — Aus III u. dem *Reaktionsprod. von PCl_3 u. Sulfanilsäure N-Benzoylsulfanilsäure (Na-Salz).* — Aus II u. *Malonsäure N.N'-Diphenylmalonamid.* (**F. P. 926 874** vom 14/5. 1946, ausg. 14/10. 1947). Donle. 810

* **Lankro Chemicals, Ltd.,** übert. von: **Edwin Marshall Meade,** *Esteramide und Esterimide.* Oxyamide können mit kräftigen Acylierungsmitteln, wie Acylchloriden u. Anhydriden einbas. Säuren, verestert werden. Aber auch die weniger reaktionsfähigen leichter zugänglichen Acylester können zur Veresterung herangezogen werden. Man erhitzt ein Oxyamid, das Deriv. einer Carbonsäure, oder ein Oxyimid, das Deriv. einer Polycarbonsäure, mit einem Carbonsäureester in Ggw. eines Katalysators, z. B. Alkalimetallalkoxyden, Seifen, Salzen mit saurer Rk. wie $ZnCl_2$, oder Säuren wie H_2SO_4 oder Toluolsulfonsäure. — Man mischt 57 (g) 2-Phthalimidoäthanol, 91 Äthyloleat u. 0,5 CH_3ONa bei 140°. Die Verbb. mischen sich fast augenblicklich unter Entw. von C_2H_5OH-Dämpfen. Die Rk. wird durch 15 Min. langes Erhitzen im Vakuum zu Ende geführt. Nach dem Waschen zuerst mit verd. Alkali u. dann mit sd. W. erhält man ein hellbraunes Öl, das bei gewöhnlicher Temp. fl. ist. — Läßt man 568 Äthylpalmitat u. 61 $OHCH_2CH_2NH_2$, das 2 Na gelöst enthält, bei 100° schnell aufeinander einwirken, so erhält man ein Gemisch von *Äthylpalmitat* u. *N-(2-Oxäthyl)-palmitamid.* Erhöht man die Temp. im Vakuum u. erhitzt 1 Stde. bei 180°, so erhält man *2-Palmitoylaminoäthylpalmitat.* Wäscht man das rohe Prod. mit H_2O oder verd. Alkali, so erhält man ein Öl, das zu einem fast farblosen *Wachs* erstarrt. Der Katalysator kann durch $CH_3C_6H_4SO_3H$ ersetzt werden. — In ähnlicher Weise läßt man 500 Cyclohexylamid von Ricinusölfettsäuren (erhältlich durch 48std. Erhitzen unter Rückfluß von Ricinusöl u. überschüssigem Cyclohexylamin), 300 Dibutylphthalat u. 5,0 Na in 40 cm³ trockenem C_4H_9OH bei 130° im Vakuum aufeinander einwirken bis mindestens 100 cm³ C_4H_9OH entstanden sind. Das restliche Öl enthält eine große Menge des *N-Cyclohexylricinolamidesters von Monobutylphthalat.* (**E. P. 583 033,** ausg. 13/5. 1947.) Roick. 810

* **E. I. du Pont de Nemours & Co.,** *Vinylcyanid.* Man erhitzt Äthylen u. HCN in Ggw. eines Katalysators (Alkalicyanid) unter Zusatz von 0,1—5% Wasserdampf auf 350—700°. Es entsteht Vinylcyanid (*Acrylnitril*). (**E. P. 594 926,** ausg. 21/11. 1947.) Nouvel. 810

* **Imperial Chemical Industries Ltd.,** übert. von: **Gerard D. Buckley** und **Arthur Lowe,** *Neue Mononitromononitrile* erhält man aus Nitroverbb. der Zus. RCH_2NO_2 u. α.β- oder β.γ- ungesätt. Nitrilen in Ggw. von alkal. Katalysatoren. Die Herst. folgender Verbb. ist beschrieben: *γ-Nitro-α.β-diphenylvaleronitril*, F. 164°; *γ-Nitrovaleronitril*, $Kp._{0,2}$ 80°; *γ-Nitro-β-methylcapronitril*, $Kp._{0,1}$ 76°; *γ-Nitro-δ-methoxy-α.β-diphenylvaleronitril*, F. 165°; *γ-Nitro-α.β-diphenylbutyronitril*, F. 94—96°; u. *γ-Nitro-α-(p-bromphenyl)-β-phenylvaleronitril*, F. 187,9°. (**E. P. 586 099,** ausg. 6/3. 1947.) Roick. 810

* **Union Oil Co. of California,** übert. von: **Thomas F. Doumani** und **Clarence S. Coe,** *Salpetersäure als selektives Lösungsmittel.* Bei der Oxydation von Naphthenen zu zweibas. Säuren mittels HNO_3 werden die als Nebenprodd. entstandenen Nitroparaffine vom nicht umgesetzten Ausgangsstoff durch 50—95%ig. HNO_3 selektiv extrahiert. Z. B. erhitzt man Cyclohexan u. isomere Paraffine vom gleichen Kp. mit 40%ig. HNO_3 auf 250°, trennt von der wss. Schicht, welche *Adipinsäure* enthält, die ölige Schicht ab, extrahiert diese bei 10° mit der gleichen Menge 90%ig. HNO_3, verd. den Extrakt mit W. bis zu einer 70%ig. Säure u. isoliert die gebildete ölige Schicht. Diese besteht aus *Nitrocyclohexan* u. *Nitroparaffinen.* (**A. P. 2 420 938,** ausg. 20/5. 1947.) Nouvel. 820

* **Charles Weizmann,** *Mono- und disubstituierte Alkoxyessigsäuren und Ester von deren α.β-ungesättigten Abkömmlingen.* Man führt Methyläthyltrichlormethylcarbinol (I) durch Behandeln mit KOH u. Isobutylalkohol (II) in Methyläthylisobutyloxyessigsäure (III) über u. entalkoxyliert deren Isobutylester. Z. B. versetzt man eine eisgekühlte Lsg. von 2 Mol KOH in 680 cm³ II innerhalb von 2 Stdn. bei —3° mit einer Lsg. von 0,5 Mol I in 100 cm³ II, rührt 2 Stdn. bei 2°, läßt mehrere Stdn. bei Zimmertemp. stehen u. erhitzt auf 75°. Nach Abfiltrieren von KCl u. Aufarbeiten mit H_2SO_4 wird die entstandene III durch 10std. Erhitzen mit II in Ggw. von H_2SO_4 u. Gerbsäure verestert. Durch 1std. Erwärmen des Esters mit P_2O_5 auf 70° läßt sich der Ester in *Isobutyltiglat* bzw. *Isobutyläthacrylat* umwandeln. Analog werden *Isobutyl-1-cyclohexen-1-carboxylat* ($Kp._{27}$ 135—137°) u. *Isobutyl-3-äthylheptenoat* ($Kp._{20}$ 130—135°) hergestellt. (**E. P. 587 545,** ausg. 29/4. 1947.) Nouvel. 850

* **Howards & Sons Ltd., Ritchie H. Lock** und **Leonard H. Adcock,** *Acyloxycarbonsäuren und ihre Salze.* Man erhitzt Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalisalze von aliphat. Monooxycarbonsäuren mit nicht mehr als 3 C-Atomen mit aliphat. oder aromat. Carbon-

säuren, die in W. eine niedrigere Dissoziationskonstante als die Säuren der genannten Salze besitzen, in Ggw. einer Fl., mit der das bei der Acylierung gebildete W. azeotrop entfernt wird. (**E. P. 594 800**, ausg. 19/11. 1947.) NOUVEL. 850

Georges Carpéni und **Pierre Souchay**, Frankreich, *Herstellung von Thioglykolsäure* (I) *und ihren Salzen.* Man setzt in der Siedehitze ein Hyposulfit mit einem Chloracetat um, hydrolysiert die Kondensationsprodd. mit überschüssiger Säure, extrahiert mit Ae. u. dampft ein. Wenn man nach der Hydrolyse die sich bildenden Disulfide red. (z. B. mit Zn u. HCl), so erhöht sich die Ausbeute an **I**. — Z. B. neutralisiert man $^1/_2$ Mol *Chloressigsäure* in Ggw. von Phenolphthalein mit NaOH, gibt $^1/_2$ Mol *Na-Hyposulfit* zu, erhitzt 10 Min. u. nach Zufügung von 2 Mol HCl (als 36%ig. Säure) weitere 10 Min. zum Sieden, kühlt, trennt die Mineralsalze ab, extrahiert mit Ae., isoliert **I** (70% Ausbeute). (**F. P. 923 193** vom 24/1. 1946, ausg. 30/6. 1947.) DONLE. 850

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Wm. F. Gresham**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von aliphatischen Ketosäureamiden.* Dialkylamide von Ketosäuren werden durch Oxydation der Dialkylamide der entsprechenden Oxysäuren gewonnen. Man schickt z. B. ein Gemisch aus N.N-Dimethyllactamiddampf, heißer Luft u. einem inerten Gas bei 415—455° über ein Gemisch aus granuliertem Quarz u. Ag-Spänen als Katalysator, wobei man in 65,8%ig. Ausbeute *N.N-Dimethylbrenztraubensäureamid*, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ erhält, $Kp._{4,5}$ 53,8°, $n_D^{25} = 1{,}4495$. Im allg. verlaufen die Rkk. nach dem Schema $Alkyl \cdot CHOH \cdot CO \cdot N(Alkyl)_2 + O = Alkyl \cdot CO \cdot CO \cdot N(Alkyl)_2$, die Reaktionstemp. wird durch die Temp. des angewandten N_2-Stroms geregelt. (**A. P. 2 429 877** vom 30/11. 1945, ausg. 28/10. 1947.) KALIX. 870

Cie. de Produits Chimiques & Électrométallurgiques Alais, Froges & Camargue, Frankreich (Seine), *Krystallisation von Harnstoff in sandiger Form*, gek. durch den Zusatz von etwas *Cyanursäure* (I) oder einem ihrer Salze, bes. ihrem *Zn-Salz*, zu den Krystallisierlösungen. Sind diese nicht oder nur wenig alkal., so benötigt man ca. 0,2—0,5 Gew.-% **I**; sind sie erheblich ammoniakal., ist der Bedarf an **I** bedeutend höher. Dagegen kommt man auch in diesem Falle mit geringen Mengen an Zn-Salz von **I** aus. (**F. P. 928 513** vom 3/2. 1942, ausg. 1/12. 1947.) DONLE. 880

* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, übert. von: **Barbara R. Jacobs** und **Zoi E. Jolles**, *Biguanide.* Arylbiguanide erhält man durch Erhitzen eines Arylamins mit Dicyandiamid (I) bei 100—135° in einem eine Mineralsäure enthaltendem tert. Amin. — Erhitzt man 6,9 (Teile) $m\text{-}NO_2C_6H_4NH_2$ u. 4,6 **I** 3,5 Stdn. bei 135° in 75 $C_6H_5N(CH_3)_2$ (II), das 7,8 **II** · HCl enthält, so wird *1-(m-Nitrophenyl)-biguanid · HCl*, F. 226—228°, erhalten. 4,6 $C_6H_5NH_2$ (III) u. 4,7 **I** 3,5 Stdn. in 50 C_5H_5N (IV), das 6,2 **IV** · HCl enthält, erhitzt, ergibt *1-Phenylbiguanid · HCl* (V). **V** kann auch durch 2 std. Erhitzen von 4,7 **III**, 8,4 **I** u. 9,2 $(HOC_2H_4)_3N$ · HCl in 50 **II** bei 120° unter Rückfluß erhalten werden oder durch 2 std. Erhitzen unter Rückfluß von 2,5 **III** · HCl u. 1,84 **I** in 50 **IV**. — Erhitzt man 5,4 $m\text{-}C_6H_4(NH_2)_2$ (VI), 9,4 **I**, 11,4 **IV** · HCl u. 75 **IV** 5 Stdn. unter Rückfluß, so wird *m-Phenylendibiguanid · 2 HCl* erhalten. Verwendet man an Stelle von **VI** $p\text{-}C_6H_4(NH_2)_2$, so erhält man p-Phenylendibiguanid · 2 HCl. Durch 4std. Erhitzen unter Rückfluß von 9,2 4.4'-$(C_6H_4NH_2)_2$, 9,4 **I**, 11,6 **IV** · HCl u. 100 **IV** kann *p.p'-Biphenylendibiguanid · HCl* hergestellt werden. Durch 1std. Kochen von 9,3 $p\text{-}NH_2C_6H_4NHCOCH_3$ · HCl, 4,7 **I** u 50 **IV** erhält man *1-(p-Acetamidophenyl)-biguanid · HCl*. (**E. P. 587 907**, ausg. 8/5. 1947.) ROICK. 880

* **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, *Wasserunlösliche Salze.* Die Herst. von in W. unlösl. Salzen von organ. Säuren erfolgt unter stürm. Bewegung. Z. B. behandelt man 2 kg einer 10%ig. wss. Lsg. von $(CH_3)_2NCS_2Na$ mit 1280 g einer 10%ig. wss. $CdCl_2$-Lsg. in einem Rohr unter stürm. Bewegung. Es entsteht *Cadmiumdimethyldithiocarbamat* in Form eines feinen weißen Pulvers. Die Ausbeute ist quantitativ. **E. P. 588 884**, ausg. 5/6. 1947.) NOUVEL. 880

* **Ges. für Chemische Industrie in Basel**, *Betainderivate.* Säurehalogenide oder Anhydride von Betainsalzen, die zum Einführen von Betainresten in akt. H enthaltende Verbb. dienen können, erhält man durch Behandlung eines Betains seines Salzes oder Estersalzes in Ggw. eines inerten Lösungsm. mit einem zur Überführung von Carbonsäuren, ihren Salzen oder Estern in Säurehalogenide oder Anhydride bekannten Mittel. — Erhitzt man 12,6 (Teile) Betain · HCl (I) u. 18,7 PCl_5 (II) in 60 CH_3COCl 3 Stdn. unter Rückfluß, so erhält man nach dem Filtrieren u. Waschen mit CH_3COCl das Säurechlorid von **I**. Freies Betain kann **I** in der obigen Rk. ersetzen. 20 **I**, 35 $POCl_3$ (III) u. 30 **II** ergeben in 1—2 Stdn. bei 85—90° das Säurechlorid von **I**. Aus 10 Trimethyl-α-propiobetain · HCl (IV), 30 **III** u. 13 **II** erhält man in 1 Stde. bei 100° das Säurechlorid von **IV**. (**E. P. 590 727**, ausg. 28/7. 1947.) ROICK. 940

* **Corning Glass Works** und **Reginald Haddan,** *Haltbarmachen von Organosiloxanen.* Die Gelierung von Organosiloxanen wird durch Zusatz von 0,05—5% eines organ. Amins oder eines Phenols aufgehalten. Geeignet sind z. B. p-Aminophenol, Diphenylamin, Brenzcatechin, Resorcin u. deren Abkömmlinge. Die besten Ergebnisse werden mit solchen Aminen erzielt, die mit den Organosiloxanen reagieren. (**E. P. 594 154,** ausg. 4/11. 1947.) Nouvel. 950

* **British Thomson-Houston Co. Ltd.,** *2-Halogenäthoxysiliciumverbindungen.* Durch 12 std. Einleiten von Äthylenoxyd in Halogensilane bei 60—100° lassen sich, je nach der Art des angewandten Halogensilans, folgende Verbb. herstellen: *Tri-(2-chloräthoxy)-silan* (Kp.$_2$ 117—118,5°), *Tetra-(2-chloräthoxy)-silan* (Kp.$_2$ 159—162°), *Methyldi-(2-chloräthoxy)-silan* (Kp.$_{4,5}$ 70—73°, Kp.$_{15}$ 93,5—94,5°), *Methyltri-(2-chloräthoxy)-silan* (Kp.$_6$ 136—137°), *Dimethyldi-(2-chloräthoxy)-silan* (Kp.212—213°), *Trimethyl-(2-chloräthoxy)-silan* (Kp.$_{748}$ 131—132°), *Phenyltri-(2-chloräthoxy)-silan* (Kp.$_1$ 158°), *Methyltri-(2-bromäthoxy)-silan* (Kp.$_1$ 131°), *Dimethyldi-(2-bromäthoxy)-silan* (Kp.$_{2,5}$ 92°) u. *Diphenyldi-(2-bromäthoxy)-silan* (Kp.$_{0,1}$ 142—146°). Lösungs- u. Schmiermittel. (**E. P. 591 771,** ausg. 28/8. 1947.) Nouvel. 950

* **Imperial Chemical Industries Ltd.,** übert. von: **Leslie J. Burrage** und **Catherine L. Beveridge,** *Desodorisierung von Benzolhexachlorid.* Der durchdringende Geruch von rohem *Benzolhexachlorid* (I) kann durch Wasserdampfdest. weitgehend beseitigt werden. Zu diesem Zwecke gibt man zu $^1/_2$ Liter W. von 100° 986 g einer 20%ig. Lsg. von I in Bzl. u. hält das Gemisch auf 100°, bis alles Bzl. verdampft ist. Dann wird 1—6 Stdn. Dampf durch die Lsg. geleitet u. schließlich das gereinigte I abfiltriert. (**E. P. 592 677,** ausg. 27/9. 1947.) Kalix. 1010

Aktiebolaget Hässle (Apotekare Paul Nordströms Fabriker), Schweden, *Korrosionsschutzmittel.* Als korrosionsverhindernder Zusatz zu Schmierölen, Motortreibstoffen u. Anstrichfarben sind *Alkalisalze von Mono-* u. *Dinitrophenol* sowie von Homologen mit nicht mehr als 5 C-Atomen in jeder aliphat. Seitenkette bes. geeignet. Falls sie in den betreffenden Fll. nicht leicht lösl. sind, wie z. B Dinitrophenol-Na u. Dinitrophenol-Li, löst man sie z. B. in Amylalkohol oder Amylacetat. Die Verbb. werden Schmierölen in Mengen von 0,1%, trocknenden Ölen zu 0,05—5% u. A.-haltigen Treibstoffen zu 0,01—0,5% zugegeben. Bes. geeignet dafür sind: *Dinitrokresol-Li, 2-Methyl-4.6-dinitrophenol-Li* u. *4-Methyl-2.6-dinitrophenol-Li.* (**F. P. 927 322** vom 24/5. 1946, ausg. 27/10. 1947. Schwed. Priorr. 12/8. 1943, 8/6. 1945 u. 9/2. 1946.) Kalix. 1020

* **Carbide and Carbon Chemicals Corp., Donald M. Young, Frank G. Young jr.** und **Howard R. Guest,** *Katalytische Hydrierung von Acetophenon zu Phenylmethylcarbinol.* Die Hydrierung von Acetophenon erfolgt in Ggw. von 2% eines Gemisches von Cu- u. Cr-Oxyden, die durch Erhitzen der aus den entsprechenden Nitratlsgg. durch Fällen mit $(NH_4)_2CO_3$ erhaltenen Carbonate hergestellt werden. Das Gemisch, in dem Cu zu Cr im Verhältnis 100 zu 13,8 stehen soll, wird durch Kochen mit einem Gemisch von Ausgangsstoff u. Endprod. aktiviert. Man hydriert bei 130° unter 5 at Druck u. erhält *Phenylmethylcarbinol* in quantitativer Ausbeute. (**E. P. 587 181,** ausg. 16/4. 1947.) Nouvel. 1030

Ontario Paper Co. Ltd., Harry Borden Marshall und **Charles Alfred Sanley,** Canada, *Gewinnung von Vanillin* (I) aus Sulfitrestlauge, Kraftlauge usw. Man läßt auf die in alkal. Medium gelösten oder suspendierten Ligninsubstanzen bei einem Druck von 3,5—14 kg/cm^2 u. ca. beim Kp. des Gemisches Luft oder O_2 in sehr fein verteiltem Zustand einwirken. Die Reaktionsbedingungen, bes. die Dauer u. Konz., werden so gewählt, daß die Zers. von I auf ein Minimum red. wird. Es empfiehlt sich, ein Hilfsoxydationsmittel, bes. $CuSO_4$, mitzuverwenden. Auch der schlammige Rückstand aus einem früheren Oxydationsgang bewährt sich als Katalysator. — Z. B. erhitzt man 1 Liter Sulfitrestfl., die nach der Verarbeitung auf A. verbleibt, mit 100 g NaOH u. 16 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ unter Einpressen eines Luftstromes am Rückfluß u. bei 7,7 kg Druck 3 Stdn. auf 169—170°. 14,4 Gew.-% I, bezogen auf Lignin. — Weitere Beispiele, Vorrichtung. (**F. P. 924 418** vom 25/3. 1946, ausg. 5/8. 1947. Can. Prior. 9/7. 1945.) Donle. 1050

* **Boots Pure Drug Co., Ltd.,** übert. von: **Wallace F. Short** und **Peter Oxley,** *Amidine.* Zur Herst. von *N-Methylbenzamidin·HCl* (I) erhitzt man 13,75 (g) $C_6H_5SO_2N(CH_3)COC_6H_5$ u. 8,75 $C_6H_5SO_3NH_4$ 15 Min. bei 225°. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch mit kaltem W. extrahiert, die wss. Lsg. filtriert u. mit 5nNaOH stark alkal. gemacht Die alkal Lsg. wird dann mit $CHCl_3$ extrahiert u. das $CHCl_3$ abdestilliert. Der Rückstand besteht aus rohem $C_6H_5C(:NH)NHCH_3$. Wird das rohe Amidin sorgfältig mit HCl neutralisiert, so erhält man I, Krystalle aus Aceton–CH_3OH, F. 224°. In zahlreichen Beispielen wird die Herst. verschiedenster N-substituierter Amidine beschrieben. (**E. P. 590 131,** ausg. 9/7. 1947.) Roick. 1110

Aktiebolaget Hässle (Apotekare Paul Nordströms Fabriker), Schweden, *Korrosionsverhütende Zusätze zu Schmiermitteln, Anstrichfarben, Lacken, Desinfektionsmitteln usw.* Man verwendet aromat. Nitrooxycarbonsäuren mit einer oder mehreren NO_2-Gruppen oder ihre Derivv., in denen der Wasserstoff der Carboxyl- u./oder Oxygruppen durch Metall, NH_4, die Reste von organ. Basen oder anderen organ. Verbb. ersetzt ist. Solche Säuren sind z. B. *Mono-, Dinitrooxybenzoesäure, Mono-, Dinitrooxyphthalsäuren* u. ihre Homologen; bes. bewährt haben sich folgende *Derivv. der Dinitro-p-oxybenzoesäure*: $HOOC \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OLi$, $LiOOC \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OLi$ u. $CH_3 \cdot OOC \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OLi$. (**F. P. 926 835** vom 13/5. 1946, ausg. 13/10. 1947. Schwed. Priorr. 12/5. u. 16/6. 1945.) Donle. 1140

* **Mathieson Alkali Works Inc.**, *Stabilisieren vinylaromatischer Verbindungen.* In 2- u. 5-Stellung mit KW-stoff-Gruppen substituierte Hydrochinone sind für Styrol u. andere vinylaromat. Verbb. brauchbare Stabilisatoren gegen Polymerisation. Man gibt 0,25% des Inhibitors zu einem Gemisch von ar-Dichlorstyrolen u. erhitzt in einem sd. Wasserbad, bis ein Muster sich nicht mehr in CH_3OH löst u. damit die Polymerisation anzeigt. Die Zeit in Min., die nötig ist, um in CH_3OH unlösl. Prodd. zu bilden, beträgt für verschied. 2.5-disubstituierte Hydrochinone: 2.5-Di-p-tolyl 42, 2.5-Bis-(phenoxyphenyl) 56, 2.5-Bis-(dichlorphenyläthyl) 74, 2.5-Dibenzyl 100, 2-tert.-Butyl-5-(dichlorphenyläthyl) 135, 2.5-Di-tert.-amyl 240, 2.5-Di-tert.-butyl 264. Dagegen beträgt die Zeit in Min. bei: Hydrochinon 30, Chlorhydrochinon 10, Brenzcatechin 10, p-tert.-Butylbrenzcatechin 12 u. beim nicht mit Inhibitoren versetztem Dichlorstyrol nur 3. (**E. P. 595 854**, ausg. 18/12. 1947.) Roick. 1410

* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, *2.2-Bis-(p-chlorphenyl)-1.1.1-trichloräthan* (I). Man versetzt ein Gemisch von 147,4 (Teilen) Chloral u. 270,2 Chlorbenzol (II) bei 25° mit 400 98%ig. H_2SO_4, dann nach 40 Min. innerhalb von $1^3/_4$ Stdn. mit 320 Oleum (SO_3-Geh. 25%) u. 110 II, dann nochmals mit 110 II, rührt $2^1/_4$ Stdn., gibt noch 27,5 II hinzu u. erwärmt auf 45°. Beim Aufarbeiten erhält man 291 I. (**E. PP. 589 465** u. **589 466**, ausg. 20/6. 1947.) Roick. 2210

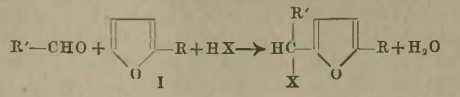
National Cash Register Co., übert. von: **Clyde S. Adams**, *3.3-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid* (I). Man behandelt m-Aminobenzoesäure mehrere Tage mit Methyljodid in Ggw. von Methanol u. KOH, fügt nach Abdestillieren des Methanol. konz. HCl hinzu, erhitzt die abgeschiedenen Kristalle auf 2.5° u. verseift mit HCl. Man erhält m-Dimethylaminobenzoesäure, die bei der Umsetzung mit Bis-(4-dimethylaminophenyl)-carbinol in Ggw. von 90%ig. H_2SO_4 in *2-[4 4'-Bis-(dimethylamino)-benzhydryl]-5-(dimethylamino)-benzoesäure*, graue Krystalle, F. 199—200°, übergeht. Durch Behandlung der letzteren mit PbO_2 u. HCl gewinnt man I, weiße Nadeln, F. 169°, das bei der Berührung mit Ton, SiO_2, $MgCO_3$ oder schwachen Säuren sich intensiv. blau färbt. (**A. P. 2 417 897**, ausg. 25/3. 1947.) Nouvel. 2470

George Baddeley, England, *Herstellung von Alkyl- und Aryl-1-naphthylketonen*, die fast oder ganz frei von den isomeren 2-Naphthylketonen sind. Man setzt die präformierten Komplexe aus Säurechlorid oder -anhydrid u. Friedel-Crafts-Reagens mit Naphthalin (I) oder seinen α- oder β-Derivv. in einem fl. Medium um das aus einem Chlor- oder Bromparaffin von der spezif. Induktionskapazität 5—12 bei 20°, wie CH_2Cl_2, Chlf., Bromäthan, 1.1- oder 1.2-Dichloräthan, 1.2-Dibromäthan, besteht. Bei dieser Rk. soll kein freies Säurechlorid oder -anhydrid anwesend sein. — Z. B. gibt man 8 (Teile) *Acetylchlorid* u. 14 $AlCl_3$ zu 38 Äthylendichlorid (II), rührt bis zur völligen Auflsg., gießt in eine Lsg. von 13 I u. 38 II, rührt bei 35°, behandelt mit verd. HCl usw., destilliert. 16 Teile *Methyl-1-naphthylketon*, Kp.$_{15}$ 163°, F. 9—10°. — Weitere Beispiele für die Herst. von *Phenyl-1-naphthylketon* aus I u. *Benzoylchlorid*; von *1-(β-Naphthoyl)-naphthalin*, Kp.$_{15}$ 300°, F. 135°, aus I u. *β-Naphthoylchlorid* (III); von *4-(β-Naphthoyl)-1-methylnaphthalin* aus *α-Methylnaphthalin* u. III. (**F. P. 926 741** vom 9/5. 1946, ausg. 9/10. 1947. E. Prior. 10/5. 1945.) Donle. 2700

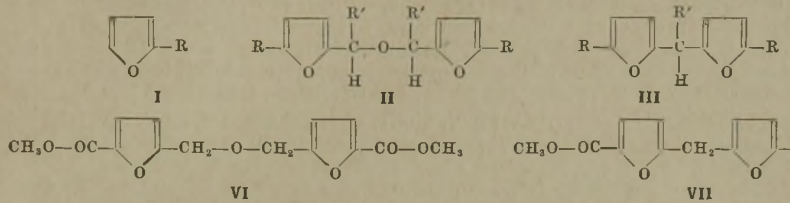
* **Allied Chemical & Dye Corp.**, übert. von: **Gerard W. Curtis**, *Gewinnung von Chrysen.* Man löst Prodd., die ca. 60% Chrysen (I) enthalten, bei annähernd 100° in einem Lösungsm., das den Pyridinkern enthält u. unterhalb von 239° sd., kühlt auf 5° u. erhält eine krist. M. von fast reinem I, oft durch Verunreinigungen stark gefärbt. Man mischt nun dieses gefärbte I mit Maleinsäureanhydrid, löst in Toluol, erhitzt mehrere Stdn. unter Rückfluß, filtriert u. kühlt. Man erhält weiße Kristalle von fast reinem I. (**A. P. 2 419 011**, ausg. 15/4. 1947.) Roick. 2900

Imperial Chemical Industries Ltd., John George Mackay Bremner und **David Gwyn Jones**, England, *Herstellung von Furanderivaten.* Man führt in 2- oder 5-Stellung von Furanverbb. der Zus. I (R ist eine Carbonsäureestergruppe) Halogenalkylgruppen ein, indem man diese Verbb. in Ggw. eines W. abspaltenden Mittels, wie $ZnCl_2$, H_3PO_4,

konz. HCl, $AlCl_3$, mit einem Halogenwasserstoff u. einem aliphat. Aldehyd umsetzt, gemäß:



X bedeutet Halogen; R′ Wasserstoff oder einen Alkylrest, bes. einen gesätt. Alkylrest mit nicht mehr als 5 C-Atomen. Ist R′ gleich H oder einem solchen niedrigeren Alkylrest, so erhält man auch Verbb. vom Typ II bzw. III. Die Rk. wird bei mäßigen Tempp. u. vorzugsweise in Ggw. eines inerten organ. Lösungsm. vorgenommen; die Ausgangsstoffe werden in etwa stöchiometr. Mengen verwendet. W. soll nicht vorhanden sein. — Aus *Furan-2-carbonsäuremethylester* (**IV**), *Acetaldehyd* u. *HCl* in Ggw. von $ZnCl_2$ u. CH_2Cl_2 *5-Chloräthylfuran-2-carbonsäuremethylester*. — Aus *Furan-2-carbonsäureäthyl-* bzw. *-butylester*, *Formaldehyd* u. *HCl* *5-Chlormethylfuran-2-carbonsäureäthyl-* bzw.



butylester, Kp.$_{25}$ 150—152° bzw. Kp.$_5$ 134—135°. — Aus **IV** mit *Formaldehyd* u. *HCl* in Ggw. von $ZnCl_2$ u. CH_2Cl_2 bei 20° *5-Chlormethylfuran-2-carbonsäuremethylester* (**V**) u. daneben die Verb. **VI**; aus **IV** bei 70° in Abwesenheit eines Lösungsm. neben **V** die Verb. **VII**. — Kp.$_{15}$ von **V** ist 136°; F. 32,5°. *Thioharnstoffderiv.*, F. 161,5—162,5°. (**F. P. 918 719** vom 11/12. 1945, ausg. 17/2. 1947. E. Prior. 11/12. 1944.) Donle. 3051

* **Boots Pure Drug Co. Ltd., Douglas Archibald Peak** und **Charles Isaac Broderick**, *Ester von Oxazol-4-carbonsäuren*. Acylaminomalonsäuredialkylester werden mit Hilfe von P-Halogeniden cyclisiert. Z. B. erhitzt man 5,46 g Caproylaminomalonsäurediäthylester in Ggw. von 4,2 g PCl_5 u. 16 ccm Chlf. 15 Min. unter Rückfluß u. konz. im Vakuum. Beim Aufarbeiten erhält man *2-Amyl-5-äthoxyoxazol-4-carbonsäureäthylester* (Kp.$_{0,4}$ 126—130°). (**E. P. 591 323**, ausg. 14/8. 1947.) Nouvel. 3122

* **Wellcome Foundation, Ltd.**, übert. von: **Samuel Wilkinson**, *Thiazolidinderivate*. Thiazolidinsäuren der allg. Zus. $S{\cdot}CR^2R^3{\cdot}N{\cdot}(CHO){\cdot}CH(CO_2H){\cdot}CRR^1$, worin R u. R^3 H oder Alkyl u. R^1 u. R^2 Alkyl bedeuten, behandelt man in einem inerten Lösungsm., wie C_6H_6, mit wenig über 1 Mol $SOCl_2$. Auf das erhaltene Säurechlorid läßt man dann NH_3 im Überschuß einwirken. Man erhält so die entsprechenden Thiazolidincarbonsäureamide, z. B. *2.2.5.5-Tetramethyl-3-formyl-4-thiazolidincarbonsäureamid*, farblose Tafeln, F. 164°, lösl. in Wasser. (**E. P. 593 522**, ausg. 20/10. 1947.) Roick. 3142

* **Ward, Blenkinsop & Co. Ltd., Alan A. Goldberg** und **Wm. Kelly**, *Arylaminoacridinabkömmlinge*. 9-Halogenacridine werden mit Cyanarylverbb. kondensiert. Z. B. erhitzt man 5,5 g 9-Chloracridin mit 3 g m-Cyananilin in Ggw. von 40 g A. u. einer Spur Cu-Pulver 12 Stdn. auf 100°. Man erhält 6 g *9-(m-Cyananilino)-acridin* (F. 200 bis 202°; Hydrochlorid, F. 280—282°). Analog werden *9-(p-Cyananilino)-acridin* (F. 254—256°; Hydrochlorid, F. 300—302°), die entsprechende *o-Cyanverb.* (F. 198 bis 200°; Hydrochlorid, F. 320—324°), *2-Methoxy-6-chlor-9-(m-cyananilino)-acridin* (F. 234—238°; Hydrochlorid, F. 300—302°), die entsprechende *p-Cyanverb.* (F. 212 bis 214°), *2-Methoxy-6-cyan-9-(m-cyananilino)-acridin* (F. 260°), die entsprechende *p-Cyanverb.* (F. 290—292°) sowie *2-Methoxy-7-cyan-9-(p-cyananilino)-acridin* (F. 258 bis 260°) hergestellt. (**E. P. 595 603**, ausg. 10/12. 1947.) Nouvel. 3221

Merck & Co., Inc., V. St. A., *Herstellung von Pyrazinderivaten. Lumazin* (**I**), *einen oder zwei Alkyl- oder Phenylreste enthaltende Lumazine oder Phenanthralumazin* (**II**) werden mit einer Alkalibase in wss. Lsg. behandelt. Dabei wird der Pyrimidinring gespalten u. entstehen je nach den Reaktionsbedingungen Alkalisalze von 2-Amino- oder 2-Oxy-3-carboxypyrazinen; mit 1—3 Moll. Alkali entstehen aus **I** hauptsächlich oder ausschließlich die *2-Aminoverb.* u. mit mehr Alkali die *2-Oxyverb.*; substituierte Lumazine, die der Hydrolyse besser widerstehen, benötigen auch für die Herst. der *2-Aminoverbb.* im allg. mehr als 3 Moll. Alkali. Die Prodd. können decarboxyliert werden. — Z. B. erhitzt man eine Lsg. von 11 g NaOH in 80 cm³ W. mit einer Menge **I**-*Hydrat*, die 20 g *wasserfreiem* **I** entspricht, in einer Stahlbombe 8 Stdn. auf 170°,

säuert mit HCl bis auf p_H 2,5 an, kühlt auf 2° ab. Krystallin. *2-Amino-3-carboxypyrazin* (III), F. 201°. — Aus 6 g NaOH in 30 cm³ W. mit 3 g *7-Methyllumazin 2-Amino-3-carboxy-6-methylpyrazin* (V), F. 211°. — Aus 6 g NaOH in 30 cm³ W. mit 3 g *6.7-Dimethyllumazin 2-Amino-3-carboxy-5.6-dimethylpyrazin* (VI), F. 209—210° (Zers.). — Aus 6 g NaOH in 30cm³ W. mit 3 g *6.7-Diphenyllumazin 2-Amino-3-carboxy-5.6-diphenylpyrazin* (VII), F. 189° (Zers.). *Ba-Salz.* — Aus 9 g NaOH in 75 cm³ W. mit 9 g II (20 Stdn. bei 225—235° in der Stahlbombe) *2-Amino-3-carboxyphenanthrapyrazin*, F. 220—222°. — 2 g III werden in 20 cm³ 20%ig. NaOH gelöst u. 20 Stdn. in der Bombe auf 170° erhitzt, das Prod. mit 50 cm³ W. verd., mit HCl auf p_H 2,5—3 angesäuert, *2-Oxy-3-carboxypyrazin* (IV), F. 218—220°. — Aus 122 g NaOH in 600 cm³ W. mit 125 g I bei 170° gleichfalls IV. — Decarboxylierung von III zu *2-Aminopyrazin*; von IV zu *2-Oxypyrazin*; von V zu *2-Amino-6-methylpyrazin*, F. 125—127°; von VI zu *2-Amino-5.6-dimethylpyrazin*, F. 147—148°; von VII zu *2-Amino-5.6-diphenylpyrazin*, F. 227 bis 228°. (**F. P. 925 021** vom 8/3. 1946, ausg. 22/8. 1947.) Donle. 3252

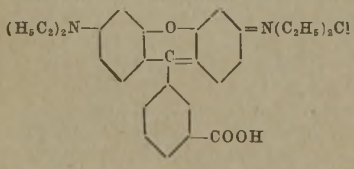
* **Soc. des Usines chimiques Rhône-Poulenc,** *Piperazin.* ß-Aminoäthanolhydrochlorid oder -hydrobromid wird in Ggw. eines wasserabspaltenden Katalysators ($ZnCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $MgCl_2$) auf 220—250° erhitzt. Es entsteht *Piperazin.* — Die Reinigung des Piperazins erfolgt auf dem Wege über das Doppelsalz mit Ammoniumchlorid der Formel $C_4H_{10}N_2 \cdot 2HCl \cdot NH_4Cl \cdot H_2O$. (**E. PP. 595 430** u. **595 431**, ausg. 4/12. 1947.) Nouvel. 3252

* **Burroughs Wellcome & Co. (USA.) Inc.,** übert. von: **Johannes S. Buck** und **Richard Baltzly,** *Unsymmetrisch substituierte Piperazine.* Piperazin (I) wird mit Aralkylhalogeniden behandelt. Z. B. verrührt man I mit Benzylchlorid in Ggw. von A. u. läßt über Nacht stehen. Man erhält *1-Benzylpiperazin*, das mit Methylisothioharnstoff in *1-Benzyl-4-guanylpiperazin* übergeführt werden kann. — Man stellt Monobenzylpiperazin her, führt einen zweiten Substituenten ein u. spaltet die Benzylgruppe ab. Z. B. läßt man p-Chlorbenzylchlorid auf I einwirken, behandelt das gebildete *1-p-Chlorbenzylpiperazin* mit Äthylbromid u. unterwirft das entstandene *1-p-Chlorbenzyl-4-äthylpiperazin* der katalyt. Hydrierung. Es entsteht *1-Äthylpiperazin*, das mittels Äthylenoxyd in *1-(2-Oxyäthyl)-4-äthylpiperazin* umgewandelt werden kann. — Man behandelt I mit Alkylhalogeniden mit 8—18 C-Atomen u. führt einen weiteren Substituenten ein. Z. B. erwärmt man I mit Dodecylbromid in Ggw. von A. 20 Stdn. auf dem Dampfbade. Es entsteht *1-Dodecylpiperazin* ($Kp._{0,25}$ 140°), das unter dem Einfl. von Methyljodid in *1-Dodecyl-4-methylpiperazin* übergeht. (**A. PP. 2 415 785, 2 415 786** u. **2 415 787,** ausg. 11/2. 1947.) Nouvel. 3252

* **Nederlandsche Centrale Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek,** *Phenthiazon.* Das Verf. zur Herst. von *Phenthiazon* (I) durch Oxydation von *Phenthiazin* (II) mit $FeCl_3$ in wss. A. wird verbessert. Das rohe Reaktionsprod. wird bei Siedetemp. mit H_2O extrahiert, filtriert u. die Lsg. verdampft. — 2,8 g $FeCl_3$ wird in 100 ccm H_2O u. 15 ccm sd. heißem denaturiertem A. gelöst, erneut zum Sieden erhitzt u. schnell mit 0,5 g II in 15 ccm sd. denaturiertem A. unter Rühren versetzt. Das Gemisch wird 2 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, abgekühlt u. der Nd. nach 24 Stdn. abfiltriert u. mit kaltem H_2O gewaschen. Das in 88%ig. Ausbeute erhaltene Rohprod., F. 134—143°, wird mit 700 ccm sd. H_2O extrahiert. Die Ausbeute an prakt. reinem I, F. 163—164°, beträgt 45%. (**Holl. P. 59 559,** ausg. 16/6. 1947.) Roick. 3272

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Soc. Rhodiaceta, Frankreich, *Färben von Fasern, Haaren, Geweben usw. aus Polyvinylderivaten,* wie, gegebenenfalls überchloriertem, Polyvinylchlorid, von Polyvinylacetat u. Copolymeren, dad. gek., daß man bei erhöhten Tempp., vorzugsweise ca. 100°, arbeitet. Es werden sehr intensive, reibechte Färbungen erzielt; die Ggw. von Quellungsmitteln ist nicht nötig. — Beispiele für die Färbung einer geschrumpften Polyvinylchloridfaser mit einer 5%ig., wss. Lsg. von 1-Oxy-4-aminoanthrachinon oder eines Farbstoffes der nebenst. Zus.; für den Druck von Bändern u. Geweben, usw. (**F. P. 923 188** vom 23/1. 1946, ausg. 30/6. 1947.) Donle. 7021

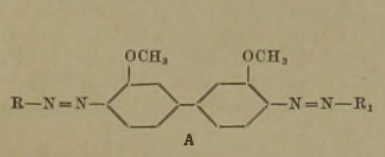


Imperial Chemical Industries Ltd. und **Basil Jason Heywood,** England, *Herstellung neuer Monoazofarbstoffe.* Man kuppelt ein diazotiertes p-Nitroanilin oder ein Halogenderiv. desselben mit einem Schwefelsäureester eines N-Oxyalkyldiphenylamins, das keine Kernsubstituenten u. dessen Alkylrest 2—5 C-Atome enthält. Man kann als Kupplungskomponente auch das freie N-Oxyalkyldiphenylamin verwenden u. den

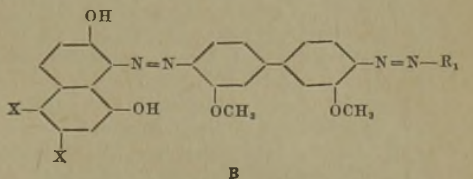
entstehenden Monoazofarbstoff mit H_2SO_4 u. dgl. in den Schwefelsäureester überführen. Die Farbstoffe haben die allg. Zus. A–N = N–C_6H_4–N(C_6H_5)–B–O–SO_3H, in der A einen — gegebenenfalls halogenierten — p-Nitrophenylrest u. B eine Alkylengruppe mit 2—5 C-Atomen bedeuten. — Als Ausgangsstoffe sind *p-Nitroanilin* (I), *2.5-Dichlor-*, *2.6-Dichlor-4-nitroanilin* (II), *2-Chlor-4-nitroanilin* (III), *2.6-Dibrom-4-nitroanilin*, *2-Chlor-6-brom-4-nitroanilin*, *N-(β-Oxyäthyl)-diphenylamin* (IV) u. *N-(β-Oxypropyl)-diphenylamin* (V) genannt. — Die Farbstoffe sind als Alkali- oder NH_4-Salze in warmem W. lösl. u. eignen sich zum Färben von *Acetatseide* (E) in orangefarbenen, roten oder braunen Tönen, ferner von *Nylon* (F), *Wolle*, *Seide*, *Leder* u. für den Ätzdruck. — Beispiele: I → *Na-Salz* (VI) *des Schwefelsäureesters von* IV. Aus neutralem, schwach saurem oder alkal. Bad rötlich-orangefarbene Töne auf E. — III → VI; karmesinrot auf E oder F. — II → VI; orangebraun. — I → *Na-Salz des Schwefelsäureesters von* V; scharlach. Herst. des Schwefelsäureesters von V: *Diphenylamin* wird mit *Propylenoxyd* bei 170° zu *N-(β-Oxy-n-propyl)-diphenylamin*, $Kp._{15}$ 205—210°, umgesetzt u. dieses mit $ClSO_3H$ in Äthylendichlorid verestert. — III → IV; Veresterung mit 85%ig. H_2SO_4. (**F. P. 922 970** vom 27/2. 1946, ausg. 24/6. 1947. E. Prior. 16/2. 1945.)

Donle. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung Cu-haltiger Disazofarbstoffe* der allg. Formel **A**, in der R den Rest einer Dioxynaphthalinmonosulfonsäure, R_1 den Rest einer Oxy- oder Dioxynaphthalinsulfonsäure bedeuten u. die Gruppen –N = N– u. je eine Oxygruppe der Reste R u. R_1 in 1.2-Stellung zueinander stehen. Bes. wertvoll sind die Prodd. aus Farbstoffen **B**, in denen ein X Wasserstoff u. das andere X eine SO_3H-Gruppe darstellen. Das Verf. besteht in der Behandlung der Farbstoffe **A** bzw. **B** mit Cu-abgebenden Mitteln unter milden oder energ. Bedingungen. In letzterem Falle



A



B

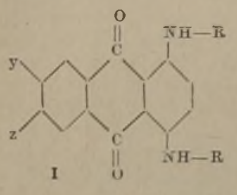
werden die Methoxygruppen prakt. vollständig verseift. Die Dioxynaphthalinmonosulfonsäuren enthalten OH u. SO_3H in einer solchen Anordnung, daß sie mit den Diazoverbb. kuppeln können u. die Kupplung in o-Stellung zu einer OH-Gruppe erfolgt. Säuren dieser Art sind *1.3-Dioxynaphthalin-6-sulfonsäure*, *1.6-Dioxynaphthalin-3-* oder *4-sulfonsäure*, *1.7-Dioxynaphthalin-4-sulfonsäure*, *2.8-Dioxynaphthalin-6-sulfonsäure* (I), *1.8-Dioxynaphthalin-4-sulfonsäure* (III), *2.6-Dioxynaphthalin-4-sulfonsäure*, *2.7-Dioxynaphthalin-3-sulfonsäure*. — Unter den Oxynaphthalinsulfonsäuren sind außer *1-Oxynaphthalin-3-* oder *-4-* oder *-5-sulfonsäure*, *2-Oxynaphthalin-4-* oder *-5-* oder *-6-* oder *-7-* oder *-8-sulfonsäure* auch *2-Amino-*, *2-Methylamino-*, *2-Oxyäthylamino-*, *2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure*, *2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-4'-* oder *-3'.7-disulfonsäure*, *2-(4'-Oxyphenylamino)-5-oxynaphthalin-7-sulfo-3'-carbonsäure*, *2-(4'-Methoxyphenylamino)-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure*, *1-Amino-8-oxynaphthalin-4-sulfonsäure*, *2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure*, *1-Amino-8-oxynaphthalin-3.6-* oder *-2.4-disulfonsäure*, *1.8-Dioxynaphthalin-3.6-disulfonsäure* usw. zu nennen. — Z. B. bereitet man den *Disazofarbstoff* aus 61 (Teilen) *4.4'-Diamino-3.3'-dimethoxydiphenyl* (II) u. 126 I, löst sein *Na-Salz* in der 15—20 fachen Menge W., gibt 50 Voll. 23%ig. NH_3-Lsg. zu, erwärmt auf 85—90°, versetzt nach u. nach mit einer Lsg. von 132 $CuSO_4$ (krystallin.) in überschüssiger NH_3-Lsg., rührt mehrere Stdn., kühlt ab, fällt den *Cu-Komplex* mit NaCl, usw. Der *Farbstoff* färbt *Baumwolle* (a) in grünlichblauen Tönen. — *Cu-Komplex des asymm. Farbstoffes aus* 61 II, 56 *2-Oxynaphthalin-6-sulfonsäure* u. 63 I färbt **a** oder *regenerierte Cellulose* rötlichblau. — *Cu-Komplex des Farbstoffes aus* 61 II, 60 III u. 63 I färbt Cellulosefasern graublau. — *Cu-Komplex des Farbstoffes aus 2 Moll.* III *u. 1 Mol. Dianisidin*, graublau auf **a**. (**F. P. 923 039** vom 1/3. 1946, ausg. 25/6. 1947. Schwz. Prior. 22/3. 1945.)

Donle. 7055

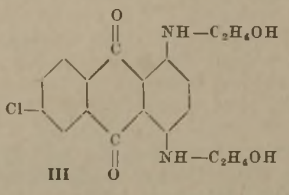
Imperial Chemical Industries Ltd. und **David Alexander Whyte Fairweather**, England, *Herstellung eines neuen Anthrachinonküpenfarbstoffes*. Ein 2-(p-Halogenbenzoylamino)-anthrachinon (hergestellt aus *2-Aminoanthrachinon* u. *p-Chlor-* oder *p-Brombenzoylchlorid*) wird mit *4-Aminoanthrachinon-2 : 1-(N)-benzacridon* (I) umgesetzt. — Z. B. werden 12,2 (Teile) *2-(p-Brombenzoylamino)-anthrachinon* (II), 10 I, 167 Nitrobenzol, 3,3 Na_2CO_3 u. 0,8 CuCl 6 Stdn. bei 180° u. 4 Stdn. bei Siedehitze verrührt, das Gemisch abgekühlt u. filtriert, der Nd. gewaschen usw. Der Farbstoff färbt *Baum-*

wolle aus rötlichbrauner Küpe in leuchtendgrünen, echten Tönen. — **II** kann durch *2-(p-Chlorbenzoylamino)-anthrachinon* ersetzt werden. (**F. P. 924 656** vom 1/4. 1946, ausg. 12/8. 1947. E. Priorr. 22/12. 1944, 28/11. u. 17/12. 1945.) Donle. 7059

Sandoz Ltd., Fribourg, übert. von: **Ernst Gutzwiller**, Basel, Schweiz, *Anthrachinonverbindungen.* Die in üblicher Weise herstellbaren Farbstoffe der allg. Zus. **I**, worin R, Alkyl oder Oxalkyl, u. y u. z entweder beide Cl oder mindestens eins Cl und das andere H bedeuten, lösen sich in organ. Lösungsm. u. färben Acetatkunstseide (**E**) in violetten bis blauen Tönen von guter Abendfarbe. — 23 (Gew.-Teile) 6-Chlorchinizarin (**II**), 20 Na-Hydrosulfit u. 90 wss. 25%ig. NH_3 erhitzt man 6 Stdn. bei 80—100° in einem Autoklaven, filtriert das erhaltene Leuko-1.4-diamino-6-chloranthrachinon ab, wäscht mit W. u. führt es in üblicher Weise in das *1.4-Diamino-6-chloranthrachinon*, das **E** in schönen violetten Tönen färbt, über. — **3 II**, 7 Leuko-II, 30 Methylamin (40%ig.) u. 80 A. erhitzt man auf 80°, bis unverändertes **II** nicht mehr vorhanden ist. Das nach der Oxydation erhaltene *1.4-Dimethylamino-6-chloranthrachinon* färbt **E** blau. In ähnlicher Weise kann erhalten werden: *1.4-Dioxäthylamino-6-chloranthrachinon* der Zus. **III**, färbt **E** in lichtechten, sehr klaren grünstichigblauen Tönen von guter Abendfarbe; *1-Methylamino-4-oxäthylamino-6-* oder *-7-chloranthrachinon*, färbt **E** grünstichig blau; *1.4-Dioxäthylamino-6.7-dichloranthrachinon*, färbt organ. Lösungsmittel u. **E** grünstichig blau; *1.4-Diamylamino-6-chloranthrachinon*, färbt organ. Lösungsmittel grünstichig blau; *1.4-Dioxypropylamino-6.7-dichloranthrachinon*, färbt **E** grünstichig blau. (**A. P. 2 433 551** vom 21/4. 1942, ausg. 30/12. 1947. Schwz. Prior. 24/12. 1940.) Roick. 7059



I



III

Imperial Chemical Industries Ltd. und **Norman Hulton Haddock**, England, *Herstellung neuer schwefelhaltiger Perylenderivate.* Man gewinnt Thiocyan- u. Xanthogenesterderivv., indem man Perylen-3.4.9.10-tetracarboxydi-(m- oder -p-aminophenylimide), die an den Phenylenkernen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit höchstens 4 C-Atomen tragen können, tetrazotiert u. die Tetrazoverbb. mit Thiocyanaten oder Xanthogensäureestern behandelt. Durch Hydrolyse dieser Prodd. kommt man zu Mercaptanen u. durch Oxydation der Mercaptane zu Disulfiden (die im allg. mehr als eine Disulfidgruppe enthalten). Mercaptane u. Disulfide sind *Schwefelfarbstoffe* u. geben aus Na_2S-Küpe leuchtend rote Färbungen. Die Thiocyan- u. Xanthogenesterderivv. sind keine eigentlichen Farbstoffe, können aber doch wie solche verwendet werden, weil sie mit Hilfe der Na_2S-Küpe zu Mercaptanen hydrolysiert werden. — Z. B. löst man 5 (Teile) *Perylen-3.4.9.10-tetracarboxydi-(m-aminophenylimid)* (**I**) in 72 H_2SO_4 (98%ig.), gibt bei 30° eine Lsg. von 1,6 $NaNO_2$ in 7,2 H_2SO_4 (98%ig.) zu, gießt die M. auf Eis, verrührt sie mit einer Lsg. von 15 *NaSCN* in 50 W., erwärmt langsam auf 95°, filtriert, wäscht, trocknet. 24 des erhaltenen *Perylen-3.4.9.10-tetracarboxydi-(m-thiocyanphenylimids)* werden mit einer Lsg. von 50 Na_2S in 1000 W. zum Sieden erhitzt. Violette Lsg. des wahrscheinlich als Leukoverb. vorliegenden *Perylen-3.4.9.10-tetracarboxydi-(m-mercaptophenylimids)*. Leitet man bei 50° Luft ein, so fällt die *Disulfidverb.* aus, die *Baumwolle* aus dem Na_2S-Bad in *echten roten Tönen* färbt. Analoge Prodd. entstehen, wenn anstatt **I** das *Perylen-3.4.9.10-tetracarboxydi-(p-aminophenylimid)* verwendet wird. — Aus **I** u. *K-Äthylxanthogenat* ein *rotes Prod.*, das zum *Mercaptan* hydrolysiert u. dann zum *Disulfid* oxydiert werden kann. — Aus *Perylen-3.4.9.10-tetracarboxydi-(m-amino-p-methylphenylimid)*, das aus *Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäureanhydrid* (**II**) u. *m-Toluylendiamin* hergestellt wird, mit *NaSCN* das *Perylen-3.4.9.10-tetracarboxydi-(m-thiocyan-p-methylphenylimid)*, dann das *Mercaptan* u. das *Disulfid.* — Aus *Perylen-3.4.9.10-tetracarboxydi-(m-amino-p-methoxyphenylimid)*, das man aus **II** u. *2.4-Diaminoanisol* gewinnt, das *Perylen-3.4.9.10-tetracarboxy-(m-thiocyan-p-methoxyphenylimid)*; hieraus das *Disulfid.* Analoge Prodd. aus Ausgangsstoffen, die Athoxy-, Propyloxy-, Isopropyloxy- oder Butyloxygruppen tragen. — **I** wird mit *K-Isopropylxanthogenat* umgesetzt, das Prod. hydrolysiert usw. (**F. P. 929 507** vom 20/6. 1946, ausg. 30/12. 1947. E. Priorr. 12/3. 1941 u. 11/3. 1942.) Donle. 7071

XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

* **Soc. Hydroélectrique de la Moyenne Garonne** (Erfinder: **Alfred Maillet**, Frankreich), *Herstellung von Zinkweiß.* Als Ausgangsmaterial wird nicht reines metall.

Zn benutzt, sondern Zn-Staub oder getrockneter Schlamm aus Zn-Galvanisierungsbädern. Eine vollständige Umsetzung dieses Materials, das 20—40% ZnO enthält, in Zinkweiß wird dadurch erreicht, daß man es weit über den Kp. des Zn erhitzt, so daß die Zn-Dämpfe die Oxydhülle sprengen u. in der üblichen Weise oxydiert werden können. Beschreibung der Apparatur. (**F. P. 928 342** vom 20/5. 1946, ausg. 25/11. 1947.) Kalix. 7091

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Frankreich, *Herstellung von Titanoxydpigmenten.* Die durch Hydrolyse von Titansulfat gewonnenen Pigmente werden in der geeigneten Korngröße von hoher Deckkraft ausgefällt, wenn man mit kontinuierlicher Dekantation arbeitet, nachdem der auf das Fünffache ihres ursprünglichen Vol. verd. Lsg. auf je 100 g TiO_2 0,1—1,0 g Gelatine, Leim, Blutserum oder andere billige albuminhaltige Stoffe zugesetzt worden sind. (**F. P. 925 911** vom 2/4. 1946, ausg. 17/9. 1947.) Kalix. 7091

* **Paolo Cova**, *Synthetische trocknende Öle.* Man erhitzt 6 Stdn. im Vakuum ein Gemisch aus 200 (Teilen) Harz, 400 Ricinusöl, 45 Glycerin u. 80 eines Formaldehyd–Phenol-Kondensationsprod. auf 300°. Diese Gemische haben SZ. zwischen 16 u. 20 u. stellen absol. homogene Harzdispersionen dar. (**It. P. 420 477**, ausg. 24/4. 1947.) Kalix. 7097

Soc. L'Imprégnation (Soc. à Responsabilité Limitée), Frankreich, *Emulsionen trocknender und halbtrocknender Öle.* Die Öle werden in dünnem Strahl in wss. Lsgg. von Gummi arabicum, Dextrin, Melasse, Cellulosebisulfit usw. eingerührt u. je nach dem Verwendungszweck wird die Viscosität der Öle durch Natur- oder Kunstharze, Masut oder Terpentinöl; die Viscosität der Lsgg. durch die Konz. der genannten lösl. Stoffe oder durch Zufügung von alkal. oder sauren Stoffen modifiziert. Dabei können in W. lösl. oder unlösl. Emulsionen entstehen. — Z. B. erhitzt man 1 kg Dextrin mit 1 kg W. auf 90°, kühlt auf 60° ab, trägt 1,5 kg Leinöl, in dem 500 g Kolophonium gelöst sind, ein u. verrührt zu einer halbpastösen M.; oder man läßt 1 kg Gummi arabicum in 1 kg W. quellen, erwärmt auf 80° bis zur völligen Auflsg., fügt 50 g NaOH (36° Bé.) zu, rührt bei 55° 2 kg Leinöl ein. Pastenförmige Masse. — *Verwendung für Wasserfarben, Fixierung von Farbpigmenten auf Papier u. dgl.* (**F. P. 923 222** vom 25/1. 1946, ausg. 1/7. 1947.) Donle. 7097

Zoé Matten, geb. **Vanderscheuren** und **François Boot**, Frankreich, *Anstrichfarbe.* Eines der üblichen Pigmente wird mit einem trocknenden Bindemittel, einem Sikkativ, W., Essig u. menschlichem Harn angerührt. Ein erfindungsgemäßes Gemisch enthält z. B. 50 (Teile) Spanischweiß, die mit 12 W. zu einer Paste angerührt worden sind. Dann werden 20 W., 8 Firnis u. 2 Sikkativ (pulverförmig) darin verrührt u. schließlich noch 2 Harn u. 2 Essig zugesetzt. (**F. P. 921 111** vom 26/10. 1945, ausg. 28/4. 1947.) Kalix. 7107

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Kunstharzanstrich.* Als filmbildendes Material für den Anstrich werden *Polyäthylenverbb.* verwendet, die bei n. Tempp. fest sind, z. B. die sog. *Polythene*; ihnen können beliebige Pigmente zugesetzt werden. Der Anstrich wird aufgetragen, indem man das pulverisierte Polythen mit Hilfe eines Luftstroms durch eine Gasflamme treibt, die am Ende einer Art Spritzpistole brennt. Man verwendet dazu Polythene mit einem Erweichungspunkt unter 110°. Nach diesem Verf. aufgetragen haften sie gut auf Holz, Metall, Mauerwerk von verschied. Art, Textilien, Papier usw. u. machen die Oberflächen gegen korrodierende Chemikalien u. Lösungsm. aller Art sowie elektr. isolierend. (**F. P. 918 147** vom 30/11. 1945, ausg. 30/1. 1947. E. Priorr. 16/7. 1941 u. 15/7. 1942.) Kalix. 7107

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Wiedergewinnung des Überschusses an Farben, Lacken und anderen Überzugsmassen im Spritzverfahren.* Man arbeitet in einer geschlossenen Kammer u. errichtet hinter dem z. B. auf einem drehbaren Tisch befindlichen Spritzobjekt ein elektrostat. Feld zwischen einem feinen Netz aus Metallfäden u. geerdeten Zwischenwänden. Die aus der Pistole versprühten Teilchen passieren im Luftstrom das Netz, werden dort aufgeladen u. an den Zwischenwänden unter Entladung gefällt. Die Spannung soll 30 000 V oder mehr betragen. — Zeichnungen. (**F. P. 923 005** vom 28/2. 1946, ausg. 25/6. 1947.) Donle. 7107

XIb. Polyplaste. (Kunstharze. Plastische Massen.)

Erich Escales, Kurt Hultzsch und **Ernst Römer**, *Die Kunststoffindustrie in den Vereinigten Staaten von Amerika. Ein Querschnitt aus der Entwicklung der letzten Jahre.* Nach Beschreibung der hervorstechenden Eigg. u. grundsätzlichen Anwendungsgebiete neuer Kunststoffe (teilweise mit Nennung neuer Handelsnamen), der neuen Ziele beim Einsatz alter u. neuer Rohstoffe, der Weiter- bzw. Neuentw. von Verarbeitungsverff.

u. der in den Vordergrund getretenen Anwendungsgebiete einiger wichtiger Kunststoffgruppen wird ein umfassender Überblick über die Rohstofflage u. die Erzeugungsmenge bzw. die voraussichtliche Erzeugungsmenge der wichtigen Kunststoffe für die Jahre 1939, 1945, 1946 u. 1947 gegeben u. abschließend über die von einer Reihe maßgebender Kunststofffirmen geplanten Erzeugungsausweitungen u. -aufnahmen berichtet. (Kunststoffe **37**. 117—22. Juni 1947.) Motzkus. 7170

Kurt Thinius, *Zur Kenntnis der Haftfestigkeit zwischen Schichten aus verschiedenen Polymeren.* Weder durch große Netzwrkg. des zum Lösen des Filmbildners verwendeten Lösungsm. noch durch Verwendung gemeinsamer Lösemittel läßt sich ausreichende Haftfestigkeit von zwei Schichten aus zwei artfremden Hochpolymeren aufeinander erzielen, wenn die Polarität der Hochpolymeren entgegengesetzt ist (wie z. B. bei Polyvinylchlorid u. Cellulosenitrat) oder ein Polymeres polar u. das andere unpolar ist (z. B. polares Cellulosenitrat u. unpolares Polystyrol). Die Haftung kann erzielt werden, 1. wenn die Verschiedenartigkeit der Polarität durch solche Substanzen ausgeglichen wird, die diese Verschiedenartigkeit in ihrem Mol. vereinigen (z. B. Mischpolymerisate aus Vinylchlorid + Vinylacetat + Acrylsäurebutylester 1 : 1 : 1); 2. wenn der Unterschied in der Polarität durch solche Substanzen ausgeglichen wird, die in ihrem Mol. neben einer polaren Gruppe (CO-Gruppe) noch einen unpolaren Rest größeren Radikalgewichtes als das der polaren Gruppe aufweisen. — Die Haftfestigkeit aufeinander ist größer bei Makromoll., deren Inkremente hohe Werte aufweisen, z. B. haften NC-Schichten (Inkrement der NO_2-Gruppe 7200 cal/Mol) ohne jede Quellwrkg. des Lösungsm. gut auf Polyamid (Inkrement der -CO-NH-Gruppe 16 200 cal/Mol). Beide haften gut auf Polymethacrylsäure oder -ester (Inkrement der COOH-Gruppe 8970 cal/Mol, der $-COOC_2H_5$-Gruppe 6230 cal/Mol). Nachchloriertes Polyvinylchlorid (Inkrement von Cl nur 3400 cal/Mol) haftet nicht auf Polyisobutylen. (Kunststoffe **37**. 36—38. Febr./März 1947. Eilenburg.) Motzkus. 7170

—, *Ein neues Kunststoffmaterial für Modellierzwecke. Anwendung und Eigenschaften von „Plasticarve“.* Eigg. von Plasticarve: bei Raumtemp. spröde, milchweiß, bei 110° F (43° C) verformbar wie Kitt, F. 150° F (66° C), Zers. nicht unter 800° F (427° C) (Flammpunkt), mit sämtlichen Pulverfarben pigmentierbar, beim Verpressen leicht von Form ablösbar, vielseitige Verarbeitungsfähigkeit, Reißfestigkeit max. 60 sq.in. niedrige Wärme- u. elektr. Leitfähigkeit, ausgezeichnete Chemikalien-, Öl- u. Wasserfestigkeit, geringe Lösungsmittelresistenz. (Brit. Plast. **19**. 158—61. April 1947.) Scheifele. 7170

—, *Verwendung von Kunstharzen zum Verschluß von Weißblechdosen.* Statt durch Verlöten wird die Dosennaht durch ein Gemisch aus synthet. Harz u. synthet. Kautschuk geschlossen. Als Hauptvorteil für das Verf. wird angeführt, daß eine so verschlossene Dose rundum bedruckt werden kann. Der Verschluß ist wasser- u. säurefest u. nur für Vakuumgefäße ungeeignet. (Mod. Plastics **24**. 188 u. 190. Aug. 1947.) Kalix. 7170

—, *Kunstharzdruckformen für den Liniendruck.* An Stelle des bisherigen Handsatzes in Buchdruck werden die Linien- u. Gitternetze in Wachs graviert, die Vertiefungen mit *Durez*-Kunstharzlsg. ausgegossen u. das Harz gehärtet. Man erhält so eine Hochdruckform mit haarfeinen, viele Abzüge aushaltenden Linien. (Mod. Plastics **24**. 174. Aug. 1947.) Kalix. 7170

—, *„Verpressen“ von Polytetrafluoräthylen.* Polymerisation von Polytetrafluoräthylen unter Druck mit AgCl oder Methanol als Katalysator führt zu weißlichem Pulver, das nach E. P. 583 418 bei Raumtemp. bei Drucken von ca. 100—3000 lbs./sq. in. kalt verpreßt u. darauf bei 327—400° gesintert wird. Verwendung: antikorrosive Gefäßauskleidungen, Rohrleitungen, Ventildichtungen, Lagerpackungen, elektr. Isolatoren. (Brit. Plast. **19**. 163—65. April 1947.) Scheifele. 7172

S. W. Hargreaves und **J. H. Martin**, *Lineare Schwindung von Phenolharzpreßstoffen.* Probestäbe nach B. S. S. 771, deren Länge genau gemessen war, wurden 72 Stdn. lang auf 110° in einem Wärmeschrank erhitzt, 15—18 Stdn. bei Raumtemp. belassen, wieder gemessen, wieder erhitzt usw. bis zu einer Erhitzungsdauer von 30 Tagen. Die MM. wurden ohne Vorwärmung u. nach $^1/_2$ std. Vorwärmung auf 90° verpreßt. Die einzelnen MM. gaben gut reproduzierbare Werte, sofern sie vor dem Pressen gleichartig vorbehandelt waren. In einigen Fällen wurde durch Verdrehung u. Werfen der Stäbe der Längenmeßwert zusätzlich verringert, aber in keinem Falle um mehr als 0,03% der Schwindung. Verschiedenartige MM. zeigten sehr unterschiedliche Schwindung. Bes. stark wirkte sich die Harzart aus, die Schwindung von MM. mit alkal. kondensierten Harzen (I) ist gewöhnlich größer als die der sauer kondensierten (II). Bes. leicht fließende MM. haben hohe Schwindung. Vorwärmung der MM. verringert die Schwindung.

Z. B. I mit Holzmehlfüllung ohne Vorwärmung ca. 0,9—1,3%, mit Vorwärmung ca. 0,6—0,7%; II mit Holzmehlfüllung ohne Vorwärmung ca. 0,4—0,8%, mit Vorwärmung ca. 0,3—0,5%; I mit Baumwollfüllung ohne Vorwärmung ca. 0,8—1%, mit Vorwärmung ca. 0,6—0,7%; II mit Baumwollfüllung ohne Vorwärmung ca. 0,4—0,8%, mit Vorwärmung ca. 0,2—0,5%. Durch Hochfrequenz erhitzte MM. zeigten volle Übereinstimmung mit bei 90° vorgewärmten Massen. Die Schwindung war begleitet von einer Zunahme der Porosität u. zwar für die meisten MM. um 1,2%. Bes. stark ist die Schwindung in den ersten 3 Tagen, vom 9. bis zum 30. Tage nimmt sie wenig, aber häufig ziemlich stetig zu; auch nach 30 Tagen ist sie noch nicht beendet. Während des Liegens der erhitzten Stäbe bei Raumtemp. nimmt durch Feuchtigkeitsaufnahme die Länge zwar wenig, aber eindeutig zu. (Brit. Plast. **19.** 216—21. Mai 1947.) Motzkus. 7176

Lawrence Debing, *Füllstoffe für Phenolharze.* Angaben über die Bedingungen, die ein Füllstoff für Phenolharze erfüllen muß, u. Zusammenstellung der gebräuchlichsten Mittel u. deren Eigg., z. B. Holzmehl, pulverisierte Schalen von Cocos- u. Walnüssen, Fasermaterial, Mineralstoffe usw. — 32 Literaturzitate. (Mod. Plastics **25.** 127—32. 238. Dez. 1947. Springfield, Mass., Monsanto Chem. Co., Plastics Div.) Kalix. 7176

Prescott Fuller, *Füllstoffe für Harnstoff- und Melaminharze.* Beschrieben werden *Harnstoff-* u. *Melamin-Formaldehyd-Harze*, bei denen *α-Cellulose*, mineral. Füllstoffe bzw. Asbestfasern u. Holzmehl als Füllstoffe oder gefärbte Textilfasern bzw. gemusterte Gewebe als Einlagen verwendet werden. (Mod. Plastics **25.** 132. 238. Dez. 1947. New York City, American Cyanamid Corp.) Kalix. 7181

—, *Füllstoffe für synthetisches Material.* Aus Baumrinden mit Korkcharakter, z. B. solchen von Coniferen, können Füllmittel für Kunstharze in Form von Pulver, Fasern u. Folien hergestellt werden. Ihre Eigg. können durch Zusatz von Holz- oder Korkmehl weitgehend variiert werden. Material mit Füllstoffen aus Baumrinde ist unter dem Namen „*Silvacon*" im Handel. (Mod. Plastics **25.** 162. 164. Sept. 1947. Longview, Wash.) Kalix. 7204

Je. Ss. Ssoloweitschik und **W. A. Balandina,** *Bestimmung der Butyralgruppen des Polyvinylbutyrals.* Bei der Verseifung des Polyvinylacetats mit A. u. H_2SO_4 entsteht fast quantitativ Polyvinylalkohol, der mit Butyraldehyd zu Acetal-Polyvinylbutyral kondensiert wird. Im Reaktionsprod. können OH-Gruppen nach Verley bestimmt werden (Behandlung mit Essigsäure- oder Phthalsäureanhydrid in Pyridinlsg.), die Acetalgruppen durch Verseifen mit alkohol. Alkali. — Zur Best. der Butyralgruppen schlagen Vff. vor: 2 g Einwaage mit 50 ccm A. mit Rückflußkühler erhitzen, 25 ccm 1n$NH_2OH \cdot HCl$-Lsg. (70 g in 50—60 ccm W., Auffüllen zum Liter mit A.) zusetzen, 1—1,5 Stdn. kochen, Nd. des Polyvinylalkohols durch 60—70 ccm Wasserzusatz lösen, durchschütteln, 5—10 Min. erhitzen u. nach dem Erkalten die klare Lsg. mit 0,5nNaOH u. Methylorange titrieren (a ccm), desgl. blindtitrieren (b ccm). Bei c g Einwaage berechnen sich die Butyralgruppen nach der Formel: $\%\ \text{Butyralgruppen} = \frac{(a-b)}{c}\ 0{,}044 \cdot 100$.

Gute Reproduzierbarkeit. Die Löslichkeit des Polyvinylbutyrats in A. u. des Polyvinylalkohols in W. ermöglicht das vorgeschlagene Verfahren. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13.** 1051—52. Sept. 1947. Wiss.-Forschungsinst. der polymerisationsplast. Massen.) v. Wilpert. 7210

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Polymerisation und Interpolymerisation von Äthylen* (I) zu festen u. halbfesten Prodd. bei 500—1500 at u. 150—275° in Ggw. von O_2 oder von unter Reaktionsbedingungen O_2 abgebenden Substanzen (Perverbb.); man arbeitet in Anwesenheit von 0,1—0,5 (Teilen) Bzl. oder Chlorbenzol pro 1 I, vorzugsweise in wss. Medium. An O_2 wendet man 30—150 (Teile) pro 1 000 000 I an. Als Mischkomponenten für die Erzeugung von Interpolymeren eignen sich die üblichen olefin. Verbb., wie Propylen, Butylen, Tetrafluoräthylen, Vinyl-, Acryl-, Methacrylverbb., Croton-, Itaconsäureester, 2-Chlorbutadien. (1.3), Terpene. — Z. B. gibt man in einen mit Ag ausgekleideten Stahlbehälter 10 (Teile) W. u. 1 Bzl., beginnt zu rühren u. drückt I ein, bis sich bei einer Reaktionstemp. von 200—220° ein Druck von 1000 at einstellt. Eine sich bildende fl. Phase, die aus Polymerisat, W. u. Bzl. besteht, wird laufend am Boden des Behälters abgezogen u. zerlegt. Festes Polymerisat. O_2-Geh. von I beträgt 30/1 000 000. Auf 1 (Teil) I treffen 4 W. u. 0,4 Benzol. — Die Rk. kann auch in röhrenförmigen Behältern kontinuierlich durchgeführt werden. (**F. P. 924 459** vom 26/3. 1946, ausg. 6/8. 1947.) Donle. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Herstellung von Polymeren aus Äthylen* (I) *oder anderen polymerisierbaren Monoolefinen* sowie von Interpolymeren mit anderen Olefinen, Dichloräthylen, Tetrafluoräthylen, Vinyl-, Acryl-, Methacryl-, Chloracryl-

verbb., Croton-, Itaconsäureestern, Butadien, Isopren, 2-Chlorbutadien, Terpenen usw. bei 150—275° u. 800—1200 at in Ggw. von O_2 u. einem wss. Medium, dad. gek., daß mindestens ein Teil von O_2 in gelöster Form zugeführt wird. Die Gesamtmenge O_2 beträgt ca. 100—1500 (Voll.) pro 1 000 000 I. — Z. B. läßt man I mit vorgeheiztem W., das bei 25° u. 3,5 kg/cm² Druck mit O_2 gesätt. wurde, im Mengenverhältnis 1:6 kontinuierlich durch ein Druckrohr aus rostfreiem Stahl passieren (das mit O_2 gesätt. W. wird auf 210° erhitzt u. mit 1000 at eingepreßt). Der Durchsatz wird so geregelt, daß die Verweilzeit ca. 6 Min. beträgt. 99% Ausbeute an *Polythen*. (**F. P. 924 460** vom 26/3. 1946, ausg. 6/8. 1947.) Donle. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Polymerisation von Äthylen* (I) *und anderen Monoolefinen*, gegebenenfalls Interpolymerisation zusammen mit Halogenäthylenen, Vinyl-, Acrylverbb., Itacon-, Citracon-, Croton-, Malein-, Fumarsäurederivv. usw. in Ggw. eines Sauerstoffkatalysators (O_2, Luft, Perverbb.) bei 150—275° u. 500—1500 at, dad. gek., daß der Katalysator in die Reaktionszone period. eingespritzt wird. Erfolgt die Rk. kontinuierlich in einem Hochdruckrohr, so führt man ihn, z. B. als O_2-haltiges, vorgeheiztes W., an verschied., über die Länge des Rohres verteilten Stellen ein. Auf 1 000 000 (Gewichtsteile) Olefin sollen 5—2000 O_2 treffen. Guter Wärmeaustausch, gleichmäßiger Reaktionsverlauf. — Beispiele für die Herst. von *Polythen* aus I. (**F. P. 924 461** vom 26/3. 1946, ausg. 6/8. 1947.) Donle. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Herstellung von hochmolekularen Polymeren und Interpolymeren von Äthylen* (I), dad. gek., daß man I, gegebenenfalls im Gemisch mit einer oder mehreren anderen polymerisierbaren olefin. Verbb., wie Propylen, Butylen, 1.2-Dichloräthylen, 2-Chlorpropen-(1), Vinylestern, -ketonen, Stilben, Styrol, Acrylsäure-, Crotonsäure-, Itaconsäureverbb., Butadien, Isopren, 2-Chlorbutadien-(1.3), Limonen, Camphen, über W. leitet u. es mit diesem in Ggw. einer Perverb. bei einem Druck von mehr als 50 at u. einer Temp. von mehr als 45° in innige Berührung bringt. Eine flüchtige organ. Fl. u./oder ein oberflächenakt. Mittel können außerdem zugegen sein. Das Gemisch soll nur Spuren von O_2 enthalten, sein p_H wird z. B. auf 3,5—6 eingestellt. Das Verf. ist intermittierend oder kontinuierlich durchführbar. — Z. B. drückt man in einen mit Rührwerk versehenen, mit Ag ausgekleideten Behälter, in dem sich 200 (Teile) W. u. 0,2 Benzoylperoxyd befinden, I ein, so daß bei 93—97° ein Druck von 950 at herrscht. Nach 1 Stde. setzt die Rk. ein. Man hält die M. $9^1/_2$ Stdn. bei 93—97° u. 860—965 at (Gesamtdruckabfall während dieser Zeit ca. 210 at), filtriert, wäscht u. trocknet das Prod. vom F. 120—121° u. Mol.-Gew. 19640. — Weitere Beispiele, u. a. für die Polymerisation von I in Ggw. von W., Isooctan, H_2O_2 u. Na-Salz von 9,10-Octadecenylsulfatacetat (Dispergiermittel); für die Copolymerisation von I mit *Vinylchlorid*, *1.1-Dichloräthylen*, *Methacrylsäuremethylester*, *Trichloräthylen*, *Maleinsäuremethylester*, *Propylen*, *Isobutylen*, *Acrylsäurenitril*, *Vinylbutyläther*, *Tetrafluoräthylen*, *Butadien* unter mannigfachen Bedingungen. (**F. P. 923 314** vom 21/2. 1946, ausg. 3/7. 1947.) Donle. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., **William E. Hanford** und **John R. Roland jr.**, V. St. A., *Herstellung von Mischpolymeren des Tetrafluoräthylens* (I). Man polymerisiert I zusammen mit einer oder mehreren anderen polymerisierbaren organ. Verbb., die mindestens eine, am besten endständige, Äthylenbindung aufweisen, wie *Äthylen* (II), *Propylen*, *Isobutylen* (III), *Styrol* (V), *1,1-Difluor-2-chlor-*, *Trifluor-*, *Chlortrifluoräthylen* (IV), *Hexafluorpropen*, *Vinylfluorid*, *-chlorid*, *-bromid*, *Vinylestern*; *Estern*, *Nitrilen usw. von Acrylsäuren*; *Vinyläthern*, *-ketonen*; *N-Vinylsuccinimid*, *-phthalimid*, *-carbazol*; *Fumarsäureestern*; *Butadien* (VI), *Isopren*, *2-Fluor-*, *2-Chlorbutadien-(1,3)*, *Cyclopentadien*, *Mono-*, *Divinylacetylen*, *Vinyläthinylcarbinolen*, in Ggw. von Katalysatoren, gegebenenfalls auch Lösungsmitteln, ferner Füllmitteln, Pigmenten usw., bei ca. 10—300° u. 3 bis 1000 at. Die viscos-fl. bis festen Prodd. lassen sich auf *Filme*, *schwammartige Erzeugnisse*, *Kleb-*, *elektr. Isolierstoffe*, *Fasern*, *Borsten usw.* verarbeiten. — Z. B. durchspült man einen Behälter von 400 Vol.-Teilen Inhalt mit N_2, trägt 25 (Gewichtsteile) H_2O_2, 175 tert. Butanol u. 0,15 NH_4-Persulfat ein, evakuiert, leitet ein Gemisch von 1 Mol I u. 0,79 Mol II ein, hält den Druck $1^1/_2$ Stdn. durch Erwärmen u. weitere Zufuhr von I u. II auf 20—25 kg/cm². Dicke Paste, die durch Wasserdampf koaguliert wird u. dann ein *Mischpolymerisat* von 1 Mol I:0,815 Mol II liefert. Geh. an F: 61,9%. Das Prod. kann in Estern von Glutar-, Adipin-, Hexahydronaphthalsäure usw. gelöst werden. Aus seinen Lsgg. in Campher oder Isofenchon entstehen beim Abkühlen u. Entfernen des Lösungsm. *poröse Produkte*. — Weitere Beispiele, u. a. für die Polymerisation von I mit III, IV, V, *Vinylfluorid*, *1.1-Dichlor-* oder *1.1-Difluoräthylen*, VI, *Vinylacetat*, *-propionat*, *Methacrylsäuremethylester*, *Dimethyl-(vinyläthinyl)-carbinol*. (**F. P. 928 549** vom 22/2. 1946, ausg. 1/12. 1947. A. Prior. 28/8. 1945.) Donle. 7173

Shawinigan Chemicals Ltd., Canada, *Emulsionspolymerisation wasserunlöslicher und in normalem Zustand flüssiger Vinylverbindungen.* Das Monomere wird als disperse Phase in einer wss. Emulsion polymerisiert, die ein Gemisch von 2 oder mehr hydrophilen Schutzkoll. enthält. Von diesen soll im allg. das eine einen positiven, das andere einen negativen Viscositätswärmekoeffizienten in Lsg. aufweisen. Zur ersten Gruppe gehören u. a. koll., hydrophile, partiell substituierte Cellulosen, wie *Methyl-* oder *Benzylcellulose*, ferner *partiell hydrolysierte Polyvinylacetate* (Acylgeh. im nicht hydrolysierten Zustand 37—43%); zur zweiten Gruppe *hydrophile, koll. Stärken, partiell hydrolysierte Polyvinylacetate* (Acylgeh. 0—35%), *Traganth, Agar-Agar, Algenextrakte, Gummi arabicum, Akaziengummi, Gelatine* (I). In manchen Fällen kann man 2 Koll. mit negativem Koeffizienten anwenden, z. B. ein partiell hydrolysiertes Polyvinylacetat, das noch 31% Acetyl enthält, zusammen mit I. Die Gesamtmenge der Koll. beträgt meist weniger als 1 Gew.-% der Charge, das Mengenverhältnis der beiden Koll. zueinander z. B. 2 : 1 bis 1 : 1. Die Emulsionen weisen eine gute Wärmebeständigkeit auf, die durch Zusatz einer die Oberflächenspannung erniedrigenden Substanz, wie *Aerosol O.T.* (*Bernsteinsäuredioctylestersulfonsäure*), *Aresklen* (*dibutylphenylphenoldisulfonsaures Na*), *fettsaure Seifen von Oxyäthyläthylendiamin* usw., noch verbessert wird. Weichmacher, Füllmittel, Pigmente usw. können zugegeben werden. Die Prodd. eignen sich als Emulsionen oder in fester Form für die *Imprägnierung von Stoffen, Papier usw.*, für die *Herst. von Klebmitteln u. Formkörpern* sowie als *Grundm. für Kaugummi.* — Z. B. rührt man unter Rückfluß 0,5% Methylcellulose, 0,25% Traganth u. 0,1% Aerosol O. T. während 1 Min. in 537 g W., ein, fügt 0,69 g Benzoylperoxyd u. in weiteren 5 Min. 690 g *Vinylacetat* zu, erwärmt auf 66° u. beendet die Rk., wenn eine Temp. von 80—85° erreicht ist (nach 165 Min.). Dicke, sahnige M., die beim Verdampfen des Lösungsm. einen festen, elast. Film liefert. — Weitere Beispiele. (**F. P. 922 537** vom 18/2. 1946, ausg. 11/6. 1947.) Donle. 7173

* **British Thomson-Houston Co. Ltd.**, *Copolymere aus Vinylchlorid und Itaconsäureestern. Vinylchlorid* wird in Ggw. von Benzoylperoxyd der Copolymerisation mit 0,1—10% eines *Itaconsäureesters* unterworfen, bei dem die alkohol. Komponente aus einem Alkylrest von 2—10 C-Atomen oder aus dem Rest $-CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot R$ (R = Alkyl von 1—8 C-Atomen) besteht. Man erhält *Harze* von erhöhter Biegsamkeit u. Stoßfestigkeit. (**E. P. 587 445**, ausg. 25/4. 1947.) Nouvel. 7173

Carbide & Carbon Chemicals Corp., V. St. A., *Herstellung plastischer Massen.* Copolymerisate aus Vinylhalogenid (I) u. Vinylestern von aliphat. Carbonsäuren (Mol.-Gew. ca. 15 000—30 100; Geh. an I: ca. 80—95 Gew.-%) werden mit 15—55 Gew.-% eines als Weichmacher dienenden Esters mit 2—3 Estergruppen, z. B. *Triäthylenglykoldioctansäureester* (II), *Triäthylenglykoldi-(2-äthylhexansäureester)*, *Triäthylenglykoldi-(2-äthylbuttersäureester)*, *Methoxyäthylacetylricinoleat, Dibutyl-, Di-(butoxyäthyl)-Di-(butoxyäthoxyäthyl)-, Di-(methoxyäthoxyäthyl)-phthalat, Dioctylmaleat, Dihexylendomethylentetrahydrophthalat, Dioctylendomethylentetrahydrophthalat, Trikresylphosphat, Trichloräthylphosphat, Dibutylsebacinat*, u. zweckmäßig etwas Stabilisierungsmittel [*Dibutyl-Sn-dilaurat* (III), *Diphenyl-Sn-oxyd, Dibutyl-Sn-diacetat, Triphenyl-Sn-hydrat, Tetrapropyl-Pb, Dipropyldiphenyl-Pb, Triphenyl-Pb-hydrat, Tributyl-Sn-oleat, Tributyl-Pb-stearat, Dibutyl-Sn-oxyd, Pb-, Ca-Stearat*] homogenisiert u. die MM. zu Folien geformt. — Z. B. wird ein Gemisch von 350 (Gewichtsteilen) Copolymerisat (Mol.-Gew. 18 000) aus 90% *Vinylchlorid* u. 10% *Vinylacetat*, 150 II u. 5 III bei 110° zu einer homogenen Folie verarbeitet, usw. — *Lederersatz, Auskleidungsmaterial für Behälter, Leitungen usw.* (**F. P. 924 693** vom 2/4. 1946, ausg. 12/8. 1947.) Donle. 7173

* **Monsanto Chemical Co.**, übert. von: **Carroll A. Hochwalt** und **Charles A. Thomas**, *Plastiziermittel für plastische Massen* u. Harze wie Polyvinylacetate bestehend aus Diestern des Styrolglykols ($C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$). (**A. P. 2 430 424**, ausg. 4/11. 1947.) Pankow. 7173

* **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Burt C. Pratt**, *Massen aus trocknenden Ölen und Polyvinylacetalen.* Man erhitzt ein Polyvinylacetal oder -ketal mit einem trocknenden Öl, bes. Leinöl, auf 275—280°, bis die Mischung homogen (bei gewöhnlicher Temp.) geworden ist. Das entstandene Prod. ist für Überzüge u. plast. MM. verwendbar. (**A. P. 2 422 259**, ausg. 17/6. 1947.) Nouvel. 7173

Imperial Chemical Industries Ltd. und **Stanley Charley Frowde**, England, *Geformte Gegenstände, besonders Folien.* Sie umfassen gelatiniertes Polyvinylchlorid (I) u. eine Schlußschicht, die ein Interpolymeres aus einem Acrylester u. einem Acrylamid sowie zweckmäßig Formaldehyd enthält. — Beispiel: man homogenisiert 1 (Teil) I, 1 Trikresylphosphat, 1 Fe-Oxyd, 0,25 Interpolymeres aus 10% Methacrylsäureamid u. 90% Acrylsäuremethylester, 1 Bzl.—A.-Gemisch (gleiche Voll.), 0,005 Paraformaldehyd, eine

Spur Benzol-1.3-disulfonsäure $^1/_2$ Stde. bei n. Temp., trägt die Paste auf ein Textilgewebe auf, verdampft das Lösungsm. während 3 Min. bei 90°, gelatinisiert u. härtet die getrocknete Schicht durch Wärmestrahlung in 40 Sekunden. (**F. P. 924 692** vom 2/4. 1946, ausg. 12/8. 1947. E. Priorr. 24/4. 1944 u. 20/4. 1945.) Donle. 7173

* **Polaroid Corp.**, übert. von: **Edwin H. Land, Joseph Mahler** und **Wm. H. Ryan**, *Zusammengesetzte plastische Schicht als Material für Lichtpolarisation und stereoskopische Bilder.* Man verbindet mol. orientierten, nichthydrophilen *Polyvinylalkohol* mit einem hydrophilen, transparenten Celluloseester, z. B. *Celluloseacetat*, dessen eine Oberfläche mit einer hydrolysierenden Lsg. behandelt ist. Das Material kann aus einer oder mehreren Schichten der beiden Stoffe bestehen. (**A. P. 2 423 503**, ausg. 8/7. 1947.) Nouvel. 7173

International Polaroid Corp. und **Arthur Barnes**, V. St. A., *Herstellung von polaroidem Material.* Folien aus mol.-orientiertem plast. Oxypolyvinylmaterial mit geraden Ketten (Polyvinylalkohol, seinen Acetalen, Ketalen usw.) (Herst. vgl. F. P. 867 075 u. A. P. 2 328 219;), das eine dichroitisch orientierte Substanz (Jodfärbung) enthält, werden in ihrer Beständigkeit gegenüber Wärme u. Feuchtigkeit bedeutend verbessert, wenn man sie bei ca. 50—90° mit Lsgg. von Stoffen behandelt, die Veresterung unter Bldg. verzweigter Ketten verursachen. Solche Stoffe sind bes. $B(OH)_3$, B-Halogenide, $SiCl_4$ usw. — Vorrichtung. (**F. P. 929 303** vom 10/4. 1946, ausg. 23/12. 1947. A. Prior. 11/4. 1945.) Donle. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., **David A. Flatcher, Malcolm M. Renfrew** und **Maurice M. Macht**, V. St. A., *Spritzverfahren für thermoplastische Massen.* Man führt der Spritzpistole einen Brennstoff, O_2 u. eine feinpulverige, organ., thermoplast. M., die ein Sieb von 50 Maschen passiert u. von einem Sieb mit 200 Maschen beinahe völlig zurückgehalten wird, in solchem Mengenverhältnis zu, daß der Brennstoff ohne Rauchentw. vollständig verbrannt u. die thermoplast. M. in Form geschmolzener Teilchen aufgesprüht wird. Als thermoplast. M. verwendet man z. B. eine Mischung aus 0—1% Polyvinylacetat, 10—20% Polyvinylalkohol u. 79—90% Polyvinylbutyral; oder ein schmelzbares Polyäthylen vom Mol.-Gew. mindestens 10 000 mit einem Geh. von bis zu 80% Cyclokautschuk; oder ein Polymethylmethacrylat, das keine in A. lösl. Bestandteile enthält. Anorgan. Leuchtpigmente, wie SrS, können zugemischt werden. Als Brennstoff dient z. B. Propan. Gut haftende, abriebfeste Überzüge, bes. auf Metallen. — Viele Beispiele. (**F. P. 928 533** vom 30/1. 1946, ausg. 1/12. 1947. A. Priorr. 17/6. 1942 u. 14/6. 1944). Donle. 7173

* **General Aniline & Film Corp.**, übert. von: **Sam C. Slifkin**, *Erhabene Muster auf plastischen Massen.* Man versieht eine plast. M. aus einem *Mischpolymerisat* von *Vinylacetat* u. *Vinylchlorid* mit einer Schutzschicht aus koll. Dichromat, belichtet unter einer Schablone, die durchsichtige u. durchscheinende Teile aufweist, wäscht die ungehärtete Oberfläche ab, behandelt die dem Licht ausgesetzte Oberfläche mit 1.4-Dioxan, um sie durchscheinend zu machen u. sie aufzuquellen, u. entfernt die Schutzschicht. (**Can. P. 442 050**, ausg. 10/6. 1947.) Nouvel. 7173

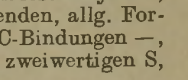
E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Polymerisation von Methacrylsäureestern*, gegebenenfalls zusammen mit höchstens 20 Gew.-% an anderen polymerisierbaren Verbb., wie Styrol, Vinylacetat, Acryl-, Fumar-, Itaconsäureestern, Vinylketonen. Die Polymerisation erfolgt in Ggw. von nicht mehr als 1% Benzoylperoxyd in wss. Dispersion oberhalb 110° u. unterhalb der Depolymerisationstemperatur. Die Temp. der Rk. wird sorgfältig kontrolliert u. vor allem sorgt man dafür, daß beim Anwärmen der Ausgangsstoffe der Bereich von 40—110°, bes. von 80—110°, in möglichst kurzer Zeit (höchstens 15 bzw. 10 Min.) durchschritten wird. Farbstoffe, Weichmacher, Pigmente usw. können zugesetzt werden. Für die Heizung eignet sich bes. gesätt. Wasserdampf bei einem Druck von 1 kg/cm². — Z. B. gibt man in einen doppelwandigen Hochdruckbehälter mit Rührvorr. 10000 (Teile) dest. W., 400 einer 2,5%ig. Lsg. des partiellen Na-Salzes von Polymethacrylsäure, 100 Na_2HPO_4, erwärmt unter Rühren u. Einleiten von N_2 auf 65°, setzt eine Lsg. aus 4900 momomerem *Methacrylsäuremethylester*, 100 Stearylalkohol u. 50 Benzoylperoxyd zu, verschließt, erhitzt mit Dampf in 10 Min. auf 110°, kühlt nach ca. 35 Min., wäscht u. trocknet das Prod., das in Form eines kugeligen Granulats anfällt. — Verformung zu farblosen, dichten, blasenfreien Erzeugnissen. — Weitere Beispiele. (**F. P. 924 995** vom 14/3. 1946, ausg. 21/8. 1947.) Donle. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Polymerisation von Acrylsäurenitril* (I) *und seinen Homologen.* Man löst I bei Ggw. eines O_2 abgebenden Katalysators in möglichst wenig W. u. polymerisiert in homogener wss. Lsg., gegebenenfalls in Anwesenheit von für die Herst. von Mischpolymerisaten üblichen Vinylverbb. usw. u. eines Polymerisationshilfsmittels, wie $NaHSO_3$. Als weitere Zusätze sind Mercaptane, Polyhalogen-

verbb., Aldehyde, Ketone, Ester, Dioxolane, Hydrazine, Äther, SO_2, Na-Hydrosulfit, -thiosulfat, Diäthylsulfit, -sulfoxyd, Formamidin-, p-Toluolsulfinsäure genannt. Man arbeitet in neutralem, bas. oder saurem Medium, bes. bei p_H 2—5, u. bei ca. 2—72°, zweckmäßig unter Luftausschluß. — Z. B. sättigt man eine wss. Lsg. von 5% $(NH_4)_2S_2O_8$ mit I, rührt unter N_2-Druck bei 50°, filtriert nach 1 Stde., wäscht u. trocknet. Das Prod. löst sich leicht in Dimethylformamid zu einer viscosen Lsg., die in *Filme* gegossen oder zu *Fasern* im Trockenspinnverfahren verarbeitet werden kann. — Weitere Beispiele, auch für die Polymerisation von I mit Methacrylamid; Methacrylsäure u. ihrem Dimethylaminoäthylester; Acrylsäuremethylester; Methacrylsäurenitril (II); Vinylacetat; N-Vinylsuccinimid. In analoger Weise wie I lassen sich II, *α-Phenyl-* oder *α-Chloracrylsäurenitril usw.* behandeln. (**F. P. 923 008** vom 28/2. 1946, ausg. 25/6. 1947.)
Donle. 7173

* **United States Rubber Co.**, *Mischpolymerisation von 2-Methyl-propen-(1)-ol-(1)* (I) mit mindestens einer Verb. der Formel CH_2: CXY, worin X CN oder COOR, Y H, CH_3, C_2H_5 oder CH_2·COOR u. R Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl bedeutet, in Ggw. eines Peroxydkatalysators. Genannt ist als solche Verb. *Diallylitaconat* oder *Methylacrylat.* Die freien OH-Gruppen können mit Diisocyanaten, 2-bas. Säuren, deren Anhydriden oder Chloriden vernetzt werden. Bei der Mischpolymerisation von I mit Methylacrylat wird durch I die Löslichkeit in I u. der anfängliche Erweichungspunkt erhöht. (**E. P. 590 373**, ausg. 16/7. 1947.)
Pankow. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Herstellung und Verarbeitung von Lösungen von Polymeren und Copolymeren des Acrylsäurenitrils* (I). Man löst Polymere, die mindestens 85 Gew.-% I enthalten, in einem Nitril der nebenstehenden, allg. Formel, in der $q \geqq 2$, $p \geqq$ Null, $p/q \leqq 1{,}5$; alle Valenzen — außer den C–C-Bindungen —, soweit sie in der Formel nicht abgebunden sind, durch H, Halogen, O, zweiwertigen S, Thiol-, Oxy-, Cyan-, Thiocyan- oder Sulfoxygruppen abgesätt. sind; wobei die Gesamtzahl der Halogen-, O-, S-, Oxy- u. Thiolsubstituenten nicht größer als q/2 u. die Gesamtzahl der Cyan, Thiocyan- u. Sulfoxygruppen nicht größer als q sind. Solche Nitrile sind *Bernsteinsäure-, Methylbernsteinsäurenitril, 1.2.3-Tricyancyclopropan, 1.2.3-Tricyanpropan, α.β'-Dicyandiäthyläther, β-Oxyglutarsäurenitril, Thiodiglykolnitril,* S $(CH_2 \cdot CN)_2$, *Glutar-, Malonsäurenitril, 1.1.2-Tricyanopropan, α.β-Dimethyl-, α-Äthylbernsteinsäurenitril, 1.2-Dicyanbutan, 1.2-* oder *1.3-Dicyancyclobutan, 1.2.3.4-Tetracyancyclobutan, 1.2-Dicyan-3-methylcyclobutan, Glutar-, α-Oxyglutarsäurenitril, β-Methylmalonsäurenitril, 1.2.5-Tricyan-1-oxypentan, Diglykolsäurenitril,* $(NC \cdot CH_2)_2O$, *Bis-(β.β'-dicyanisopropyl)-äther,* $[(NC{-}CH_2)_2CH]_2O$, *Adipinsäurenitril, 1.3.3.5-Tetracyanpentan, Fumarsäurenitril, Bis-(β-cyanäthyl)-äther, Bis-(β-cyanäthyl)-sulfid,* usw. — Z. B. werden 15 (Teile) *Polyacrylnitril* vom mittleren Mol.-Gew. 120000 fein gepulvert, mit 85 *Glutarsäurenitril* 15 Min. auf 150° erhitzt u. die Lsg. bei 170° auf eine polierte Metalloberfläche ausgegossen, wo sie einen dünnen, festen, transparenten *Film* bildet. — Die Lsgg. können auf *Folien, Schläuche u. dgl.* verarbeitet u. im Naß- oder Trockenspinnverf. auf *Fasern* versponnen werden. — Zeichnungen von speziellen Spinnvorrichtungen. (**F. P. 928 727** vom 4/4. 1946, ausg. 5/12. 1947.)
Donle. 7173



Standard Oil Development Co., Helmuth G. Schneider, David W. Young und **William J. Sparks**, V. St. A., *Herstellung von Derivaten hochmolekularer Copolymerer* aus einer cycl. u. einer aliphat., polymerisierbaren Verb., z. B. aus *Styrol, α-* oder *p-Methyl-, αp.-Dimethylstyrol, Inden, Terpen, Cumaron* einerseits u. *Isobutylen* (I), *Isoamylen, 2-Methylbuten-(2), Isooctylen, Propylen* (II), *n-Butylen, Äthylen* (III) andererseits, gegebenfalls auch noch einem konjugierten Polyen (*Butadien, Isopren, Cyclopentadien, Myrcen, Ocimen*). Die Copolymeren (vgl. A. P. 2 274 749) werden mit organ. Mono- oder Polyhalogenverbb. oder entsprechenden Olefinen in Ggw. von Friedel-Crafts-Katalysatoren umgesetzt. An solchen Verbb. seien genannt: *Äthylen-, Propylendichlorid, mono-, di-* u. *trimeres Trichlortrifluorpropylen,* CCl_4, *Pentafluoräthan, Halogenierungsprodd. von Cetan, Octadecan, Triisobutylen, Polybuten, Polyäthylenbutylkautschuk; Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, n-, sek., tert.* oder *Isobutylchlorid, Äthylfluorid, Laurylchlorid, -fluorid, α-Chloracetessigsäureäthylester*; I, II, III, *Diisobutylen, Triisobutylen, höhere Olefine.* Sie werden in Mengen von ca. 5—300 (Gew.-Teilen) auf 100 Copolymeres, häufig in Ggw. von inerten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, angewendet. — Z. B. gibt man in einem Dewar-Gefäß 250 cm³ *Styrol* zu 750 cm³ fl. I, versetzt mit 1000 cm³ CH_3Cl u. 400—1000 g festem CO_2, rührt bei —78° 250 cm³ einer Lsg. von $AlCl_3$ in CH_3Cl (0,9 g $AlCl_3$ in 100 cm³) ein, hält die Rk. nach 8 Min. an u. wäscht das Polymerisat (IV) vom Mol.-Gew. ca. 19400. Nun löst man IV in Schwerbzn. (30 g/100 cm³), gibt zu der Lsg. 160 cm³ Bzn. u. 10 g $AlCl_3$, erwärmt in 30 Min. auf 65—98°, setzt ganz langsam 50 cm³ *cis-Dichloräthylen* zu u. fällt mit Isopropylalkohol ein *braun-*

grünes Polymerisat vom Mol.-Gew. ca. 10900. — Zahlreiche weitere Beispiele. — Die Prodd. dienen als *Zusätze zu Mineral-, Pflanzenölen, Kautschuk, Harzen, Lacken u. wirken stockpunktserniedrigend, weichmachend usw.* (**F. P. 922 693** vom 22/2. 1946, aug. 16/6. 1947. A. Priorr. 20/4. u. 3/5. 1945.) Donle. 7173

International Standard Electric Corp. und **Solomon D. Kaganoff**, V. St. A., *Halogenierung fester Polymerer oder Copolymerer von flüssigen oder gasförmigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die mehr als 2 C-Atome besitzen, wie Polystyrol, Polyvinylnaphthalin, Polybutadien usw.* Man löst die Stoffe in fl. Cl_2 bei —40 bis —100° oder in fl. Br_2 unterhalb + 10° u. verdampft das Halogen. Der Halogengeh. der Prodd. beträgt 40 bis 60 Gew.-%. — Vorrichtung. (**F. P. 926 638** vom 28/3. 1946, ausg. 7/10. 1947. A. Prior. 29/3. 1945.) Donle. 7173

Standard Oil Development Co. und **John D. Garbier**, V. St. A., *Herstellung modifizierter Styrolharze.* Halogenierte Styrole, z. B. p-Chlor-, Dichlorstyrol u. die entsprechenden Bromstyrole werden bei niedrigen Tempp. (—20 bis —165°) in Ggw. eines Friedel-Crafts-Katalysators u. in einem bei Polymerisationstemp. fl. bleibenden Lösungs- oder Verdünnungsmittel, bes. einem niedrigsd. Alkylhalogenid, wie CH_3Cl, C_2H_5Cl, CH_2Cl_2, oder einem KW-stoff, wie Äthan, Propan, Äthylen, polymerisiert, gegebenenfalls zusammen mit Styrol, Isobuten, Butadien, Isopren usw. Der Katalysator kann ebenfalls in gelöstem Zustand verwendet werden; BF_3 läßt sich auch gasförmig einsetzen. — Z. B. rührt man bei —100° in eine Lsg. von 50 g *p-Chlorstyrol* in 250 cm³ CH_3Cl tropfenweise eine Lsg. von 0,5 g $AlCl_3$ in 100 cm³ CH_3Cl ein, gießt das Gemisch zur Desaktivierung des Katalysators in das dreifache Vol. Isopropanol, extrahiert das unveränderte Monomere u. trocknet das Produkt. Hartes, festes, in Bzl. u. Methyläthylketon lösl., in PAe. unlösl. Harz vom Erweichungspunkt 120°. — Weitere Beispiele. (**F. P. 926 955** vom 15/5. 1946, ausg. 16/10. 1947. A. Prior. 29/9. 1945.) Donle. 7173

* **Pro-phy-lac-tic Brush Co.**, übert. von: **Gaetano F. D'Alelio**, *Mischpolymerisation von Divinylbenzol* (**I**) *und Diäthylfumarat* in Diäthylbenzol; man kann auch Maleinsäureester mischpolymerisieren. Die Polymerisation wird kurz vor der Gelbldg. abgebrochen u. das Polymere mit einem Alkohol gefällt oder das Lösungsm. verdampft. Das Mischpolymerisat kann durch Erhitzen gehärtet werden. (**A. P. 2 430 109**, ausg. 4/11. 1947.) Pankow. 7173

Cie. Française Thomson-Houston und **Gaetano F. d'Alelio**, V. St. A., *Herstellung von Kunstharzen.* Man kondensiert ein Phenol u. einen aliphat. Aldehyd in alkal. Medium partiell u. beendet die Kondensation nach Zufügung eines polymerisierbaren Alkydharzes, das modifiziert sein kann, einen Ester eines mehrwertigen Alkohols u. einer α-ungesätt. α.β-Polycarbonsäure enthält u. eine SZ. zwischen 40 u. 210 besitzt. Die Temp. der 1. Stufe wird so gewählt (nicht über 100°), daß sich eine hauptsächlich aus Methylolphenolen bestehende Fl. bildet. Auf 1 Mol des Phenols sollen nicht mehr als 4—5 Mol Aldehyd, z. B. 1,5—3 Mol Formaldehyd (**I**), treffen. Bevor das Vorkondensat 2 Schichten bilden kann, fügt man ca. 5—45 Gew.-% des Alkydharzes zu u. kondensiert bei nicht mehr als 110° zu Ende. Die Härtung, die in der Form oder auch, z. B. in Mehrschichtenfabrikaten, in situ erfolgen kann, läßt sich bei 60—140° durchführen. Pigmente werden erst unmittelbar vor der Entwässerung des Mischharzes zugesetzt. — Z. B. erwärmt man 90 (Gew.-Teile) *Phenol*, 161 **I** (37,1%ig., wss. Lsg.) u. 0,9 NaOH (in 5% W.) 45 Min. unter Rückfluß zum Sieden (94—98°), gibt 40 eines *Alkydharzes*, das aus äquimol. Mengen *Äthylenglykol* u. *Maleinsäureanhydrid* bei 180—190° im N_2-Strom während $^1/_2$ Stde. bereitet wurde, zu u. entwässert die homogenisierte M. bei 67 cm Hg u. höchstens 92°. Das Harz wird warm in Formen gegossen u. 72 Stdn. auf 85° erhitzt. Hartes, festes, glasartiges Produkt. — Weitere Beispiele. (**F. P. 926 717** vom 9/5. 1946, ausg. 9/10. 1947. A. Prior. 17/2. 1940.) Donle. 7177

Ives Boussaroque, Frankreich, *Gießform für Kunstharzgegenstände.* Zur Herst. von gegossenen Gegenständen aus wärmehärtenden Kunstharzen vom Bakelittypus kann statt einer Form aus Metall eine solche aus Gips + Kaolin + Casein verwendet werden, wenn man die Harze mit einem Zusatz von Natur- oder Kunstharzen von der Art des Schellacks versieht, der etwa 10—40% betragen soll. Das Gemisch wird bei Tempp. unter 15° in die Form gegossen u. die Wärmehärtung nach den für das betreffende Material gültigen Arbeitsvorschriften ausgeführt. Nach Abkühlung lösen sich die Gegenstände in einem 10%ig. Säurebad leicht aus der Form. (**F. P. 918 273** vom 6/8. 1945, ausg. 4/2. 1947.) Kalix. 7177

Jean Vergnes, Frankreich, *Herstellung polymerisierbarer Harze*, die als *Agglomerierungs- oder Klebmittel* verwendet werden können. Man unterwirft *Harnstoff* (**I**), *Trioxymethylen* (**II**) (das mitunter teilweise durch *Formaldehyd* ersetzt werden kann), *Hexamethylentetramin* (**IV**) u. *Phthalsäure(anhydrid)* (**III**) einer Polykondensation in einem

Medium aus Glykol (V), Butylglykol, NH_3 u. W.; diese 4 Stoffe können getrennt, kombiniert oder alle zusammen verwendet werden (eine bestimmte Menge NH_3 muß in jedem Falle vorhanden sein). Die Prodd. haben langkettige, große Moll., die reich an Aminogruppen sind (Polyaminocarbonsäuren), weisen einen angemessenen Elastizitätsmodul auf u. können ohne Weichmacher zum Verleimen von Holz, Kork, Metall, Leder, mineral. Stoffen usw. verwendet werden. Elastizität u. Viscosität der Prodd. hängen von dem Mengenverhältnis der Komponenten ab, das innerhalb folgender Grenzen liegen soll: 470—490 (Teile) I, 328—342 II, 141—147 IV, 61—21 III. Das Verhältnis von I : II soll immer 1,43; von II : IV immer 2,33 sein u. dasjenige von IV : III zwischen 2,31 u. 7 liegen. Je kleiner der Wert von IV : III, um so elastischer ist das Harz. Die Viscosität bestimmt sich nach der Natur der Lösungsmittel. Die Kondensation wird in 300—400 Teilen eines Gemisches aus z. B. 40% V, 55% W. u. 5 NH_3 (20° Bé.) vorgenommen. Man erwärmt auf 90—95°, die Temp. steigt dann auf 120—135°, wobei ein p_H-Anstieg von 6,5 auf 10 u. nachher ein Abfall auf 6,5—7 beobachtet wird. Das Harz wird nun rasch abgekühlt u. ausgegossen. Viscose, farblose, stark klebende M., in warmem W. lösl., mit Ölen emulgierbar. Härtung des Primärkondensats mit HCl usw. — Beispiele, auch für die Herst. von Formkörpern mit verschied. Füllmitteln. (**F. P. 923 281** vom 31/1. 1946, ausg. 2/7. 1947). Donle. 7181

Resinous Products & Chemical Co., V. St. A., *Herstellung hitzehärtbarer, stickstoffhaltiger Harze mit salzbildenden Sulfonsäurefunktionen.* Ein oder mehrere Aldehyde, wie *Benz-, Acet-, Butyr-, Furfur-*, bes. *Formaldehyd* (I), ein wasserlösl. *Sulfit* u. ein Harnstoff, wie *Harnstoff* (II), *Thioharnstoff, Cyanamid, Dicyandiamid, Guanidin, acylierte, alkylierte* oder *aralkylierte Harnstoffe*, oder Aminoazin, z. B. *Melamin, Melam, Ammelin, Thioammelin, Ammelid, β, β'-Bisthioammelinäther, 2.6-Diamino-, 5-Methyl-2.6-diamino-, 4-Chlor-2.6-diamino-1.3-diazin*, bzw. ihre Gemische werden bei ca. 60—105° u. einem p_H von 4—10 kondensiert. Auf 1 NH_2-Gruppe sollen 0,5—2 Mol Aldehyd u. auf 1 Mol Aldehyd 0,05—1 Mol Sulfit treffen. — Z. B. verrührt man 150 g II u. 445,5 g einer 37%ig., wss. I-Lsg., deren p_H auf 7—8 gestellt wurde, am Rückfluß bei 80° bis zur Bldg. von Dimethylolharnstoff, fügt 47,5 g *Na-Metabisulfit* u. 4,5 g W. zu, ändert mit 50%ig. HCOOH das p_H auf 5,4—6, kondensiert bis zu einer Viscosität von 4 P (bei 25°) weiter, gibt 10%ig. NaOH bis zum p_H 7—8 zu. Mit W. verdünnbare Lsg., die zum *Imprägnieren von Papier usw.* verwendet werden kann. Das Alkalimetall läßt sich gegen ein Schwermetall, z. B. Cu, Hg, Sn, Pb, austauschen; dabei werden neue Effekte (*Festigkeit gegenüber Mehltau, Bakterien, Feuer*) erzielt. Behandlung mit Wärme u./oder sauren Katalysatoren erzeugt die unschmelzbare Form. — Die Harze können auch als *Ionenaustauscher*, zur *Herst. von Gußstücken oder Folien* verwendet u. mit Weichmachern, Pigmenten, Füllmitteln usw. vermischt werden. — Weitere Beispiele. (**F. P. 924 367** vom 22/3. 1946, ausg. 4/8. 1947.) Donle. 7181

Soc. Rhodiaceta (Erfinder: **Paul-Ennemond Mingat**), Frankreich, *Herstellung neuer plastischer Massen.* In leicht zugänglichen Lösungsmitteln, wie wss. Alkoholen oder A.-Chlor-KW-stoff-Gemischen lösl. Interpolyamide, die z. B. aus einem Diamin, einer Dicarbonsäure u. einer Aminosäure (oder ihrem Lactam) oder aus einem Diamin u. einer Dicarbonsäure mit einem anderen Diamin u./oder einer anderen Dicarbonsäure gewonnen werden, werden zusammen mit Gummilack (I) gelöst u. die Lsg. so bearbeitet, daß nach der Verdampfung des Lösungsm. ein Film, eine Folie usw. oder auf einem Träger eine Schicht entsteht. — Z. B. mischt man bei 35—40° gleiche Mengen einer Lsg. von 10 (Teilen) I in 90 A. u. einer Lsg. von 20 Interpolyamid (II) (aus 60% Hexamethylendiammoniumadipinat u. 40% Caprolactam) in 80 A., trägt eine dünne Schicht auf Viscosegewebe auf, trocknet bei 60° u. überschichtet mit mehreren Lagen einer Lsg. von II, die außerdem 10% Triresorcylphosphat, 15 N-Monooxyäthyl-p-toluolsulfamid u. 2% Acetylenruß enthält. Als finish verwendet man die obige II-Lsg.; das polierte Fabrikat ist geschmeidig u. glänzend. (**F. P. 925 117** vom 22/3. 1946, ausg. 26/8. 1947.) Donle. 7181

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: **Walter P. Ericks**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Ammelin-Alkylenoxydkondensationsprodukt.* Man erhitzt eine Lsg. aus z. B. 12,7 g Ammelin in 50 ccm 4,2 g 96%ig. NaOH enthaltendem W. am Rückfluß, stellt die Wärmezufuhr ab, gibt 22,2 g *Glycid* in solcher Menge zu, daß die Lsg. am Sieden bleibt, kocht weiter 15 Min. u. neutralisiert, wobei eine harzartige Fällung entsteht. Das isolierte Prod. löst sich leicht in schwach alkal. wss. Lösungen. Man kann Baumwollgewebe mit der Lsg. imprägnieren u. mit Essigsäuredämpfen härten. Man kann die Ausgangsstoffe auch durch direktes Erwärmen auf 140° zur Rk. bringen, worauf die Temp. auf 210° steigt. Man erhält ein weiches bernsteinfarbenes etwas in heißem W. lösl. Harz. Man kann auch *Propylenoxyd, Isobutylen-, Tetramethylen-, n-Hexyläthylenoxyd, Epichlorhydrin, Äthylenchlorhydrin, Chlorglycerin* (letztere als den Äthylen-

oxydring bildende Stoffe) sowie *4.6-N-Dimethyl-, -Diäthyl-, -Dilauryl-, -Distearylammelin, Mono-* oder *Diphenylammelin, Monolauryl-, Monostearylammelin* bei der Rk. anwenden. Man erhält oberflächenaktive Stoffe vom kationaktiven Typ zum *Netzen* u. *Weichmachen* von Textilien, zum *Emulgieren* von Mineralölen, Fetten, Glyceriden, bei der Herst. von *Drucktinten* u. *Farbpasten*, bei *Lederzubereitungen* u. *Flotationsmitteln*. Die Prodd. geben Fasern erhöhte Naßfestigkeit u. können mit prim. oder sek. Aminen oder Fettsäuren zur Herst. *oberflächenaktiver Stoffe* weiter kondensiert werden. (**A. P. 2 413 755** vom 17/1. 1941, ausg. 7/1. 1947.) Pankow. 7181

* **Shell Development Co.**, übert. von: **Franklin A. Bent** und **Elbert A. Peterson**, *Tallölesterharze*. Man erhitzt Carbonsäureester von $\beta.\gamma$-ungesätt. Alkoholen mit Tallöl auf 100—300°. Dabei tritt Polymerisation des Esters u. Rk. des Polymerisats mit dem Tallöl unter Bldg. eines Harzes ein. (**A. P. 2 424 074**, ausg. 15/7. 1947.) Nouvel. 7199

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Johan Hubert Egbert Hessels, Holland, *Zerlegung von Kautschukmilch* (I) *in mehrere Fraktionen mit verschiedenem Teilchendurchmesser*. Man zentrifugiert unter Variierung folgender Bedingungen: a) Zuführungsgeschwindigkeit von I; diese Größe ist indirekt proportional zur Zentrifugierungsausbeute (II); b) Winkelgeschwindigkeit der Zentrifuge; direkt proportional zu II; c) Distanz zwischen den Zentrifugenplatten; bis zu einer gewissen Grenze direkt proportional zu II; d) Entfernung zwischen Zentrifugenachse u. Abzugsstelle der einzelnen Fraktionen; direkt proportional zu II. Stellt man a—c auf eine minimale II ein, so erhält man einen Latex mit den größten Teilchen u. eine Fraktion mit weniger großen Partikeln, die weiterhin unter geänderten Bedingungen fraktioniert werden kann, usf. Benützt man mehrere, mit verschied. II arbeitende Zentrifugen, z. B. 3 für 4 Fraktionen, so kann man das Verf. kontinuierlich gestalten. Die Mol.-Größe nimmt mit der Partikelgröße ab, die Plastizität zu. — Das Fraktionierungsergebnis kann durch Änderung der Differenz zwischen den DD. von Kautschukpartikeln u. Serum (Zufügung von 5—10% NaCl), durch erhöhte Temp. usw. modifiziert werden. (**F. P. 924 714** vom 8/9. 1942, ausg. 13/8. 1947.) Donle. 7223

Wingfoot Corp. und **George Henry Gates**, V. St. A., *Masse für Schuhsohlen u. dgl.* bestehend aus Kautschuk, der durch ein Mischpolymerisat (**A**) aus einem Dien mit konjugierten Doppelbindungen u. einer aromat. Vinylverb. härter gemacht wird, u. einer faserförmigen Cellulosemasse. — Ein geeigneter Kautschuk wird z. B. durch Mischpolymerisation von Butadien-(1.3) (I) mit Styrol (II) gewonnen. Mengenverhältnis von I:II liegt zwischen 60:40 u. 85:15. Auch Naturkautschuk, Guttapercha, Neopren usw. sind brauchbar. — Beispiel für die Herst. von **A**: Man polymerisiert 85 (Teile) II u. 0,1 Dodecylmercaptan mit 15 Butadien bei 52° in einer wss. Phase, die 200 W., 5 Na-Resinat u. 0,1 $K_2S_2O_8$ enthält, so lange, bis man einen Latex mit einem Geh. von 32,5% Feststoffen erhält, fügt 0,5% Phenyl-β-naphthylamin zu, koaguliert mit 5%ig. Alaunlsg., wäscht mit W. u. trocknet. Modifizierungsmittel, die die Löslichkeit des Harzes in Bzl., Toluol usw. erhöhen, sind außer den Mercaptanen auch Dialkylpolysulfide, Nitrildiarylpolysulfide, Dialkylxanthogenbisulfide usw. — Optimale Mischverhältnisse von Kautschuk u. **A** liegen zwischen 95:5 u. 125:75. — Z. B. vermengt man 100 Kautschuk mit 25—100 **A** u. 10—25 Fasermasse, fügt gegebenenfalls Beschleuniger, Weichmacher, S, Füllmittel zu, formt Folien u. vulkanisiert 10—60 Min. bei 150—175°. — Viele weitere Varianten, Verf.-Schema. (**F. P. 924 612** vom 29/3. 1946, ausg. 11/8. 1947. A. Prior. 2/10. 1945.) Donle. 7229

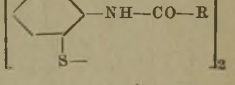
Wingfoot Corp. und **La Verne Emerson Cheyney**, V. St. A., *Folien aus Chlorkautschuk* (*Kautschukhydrochlorid*), die als Verpackungsmaterial für Obst u. dgl. dienen sollen. Man erhöht ihre für die Konservierung wichtige CO_2-Durchlässigkeit, wenn man als Weichmacher einen Alkoxyalkylester einer ungesätt. Fettsäure, z. B. *Ölsäuremethoxyäthylester* (I), *-butoxyäthylester, -amyloxyäthylester, Linolsäuremethoxymethylester, -methoxyäthylester, -butoxyäthylester, Elaidinsäuremethoxyäthylester, -butoxyäthylester* verwendet u. gegebenenfalls noch einen anderen Weichmacher, z. B. *Sebacinsäuredibutylester* (II), zusetzt. — Beispiel: je 15 (Teile) I u. II auf 100 Chlorkautschuk. Außerdem können Schimmelbldg. verhütende Stoffe, wie *o-Phenylphenol, Diphenyl, Tetramethylthiouramdisulfid*, u. Erhitzung verhindernde Substanzen (*Mineralöle*) zugesetzt werden. (**F. P. 926 852** vom 13/5. 1946, ausg. 14/10. 1947. A. Prior. 23/10. 1945.) Donle. 7229

Léon Thiry, V. St. A., *Herstellung poröser Gegenstände aus wässerigen Dispersionen von natürlichem oder künstlichem Kautschuk, Balata, Guttapercha usw.* Man stellt aus diesen Stoffen, gegebenenfalls unter Zusatz eines gelbildenden Mittels usw., eine schau-

mige M. her u. erhitzt sie mittels Wechselstroms (Frequenz <1000 Perioden/Min.) in einer Form mit 2 einander gegenüberliegenden Wänden aus porösem Material (Porzellan, Gewebe o. dgl.). Diese Wände stehen mit elektrolythaltigen Behältern, in die die Elektroden hineinragen, in Berührung, sind daher von dem Elektrolyten durchtränkt u. stromleitend. Die gasförmigen Zersetzungsprodd. können aus den Behältern abziehen. Man vermeidet auf diese Weise eine Polarisation der Elektroden u. eine örtliche Überhitzung der Kautschukmasse. — Zeichnung. (**F. P. 926 849** vom 13/5. 1946, ausg. 13/10. 1947.) Donle. 7229

Léon Thiry und **Théodore A. Te Grotenhuis**, V. St. A., *Herstellung poröser Massen aus wässerigen Dispersionen kautschuk- oder harzartiger Massen.* Man erzeugt zunächst mit Hilfe einer schäumenden Fl. u. eines schaumbildenden Gases (Luft, N_2, CO_2 usw.) einen groben Schaum u. führt diesen durch verhältnismäßig kleine Öffnungen in eine schaumbildende Fl., derart, daß die Größe der Schaumbläschen vermindert, ein Teil des Gases dabei freigesetzt u. neue Schaumbläschen gebildet werden. Leitet man den Schaum mehrmals abwechselnd durch solche Öffnungen u. eine neue schaumbildende Fl., so erhält man rasch einen feinen, stabilen Schaum. Der Durchmesser der Öffnungen kann z. B. 1,5—3,2 mm betragen. — Die Koagulation u./oder Vulkanisation erfolgt vorzugsweise mit Wechselstrom; vgl. auch F. P. 926 849; vorst. Referat. — Vorrichtungen, auch für kontinuierliche Arbeitsweise. (**F. P. 926 854** vom 13/5. 1946, ausg. 14/10. 1947. A. Prior. 24/5. 1945.) Donle. 7229

American Cyanamid Co., **Edwin O. Hook** und **Scott Searles**, V. St. A., *Plastifizierungsmittel für natürlichen und künstlichen Kautschuk*, bestehend aus o,o'-Diacyl-Amidod.phenylsulfiden der nebenst., allg. Formel, in der R ein Alkyl- oder Arylrest, der bis ca. 12 C-Atome enthalten kann, ist. Genannt sind *o,o'-Dibenzamido-* u. *o,o'-Diacetamidodiphenylsulfid.* Man verwendet die Stoffe in Mengen von ca. 0,1—5 Gew.-% u. bei Tempp. von 115—165°. — Beispiele. (**F. P. 926 655** vom 3/4. 1946, ausg. 8/10. 1947. A. Prior. 4/4. 1945.) Donle. 7237



XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

* **Girolamo Borusso**, *Dispersionen von ätherischen Ölen in Wasser.* Zur Erhöhung der Beständigkeit von Dispersionen von äther. Ölen in W. setzt man geringe Mengen von organ. Säuren zu. Beispiel für eine erfindungsgemäße Mischung: 0,5 (Teile) äther. Öl, 2 Citronensäure, 0,625 Salicylsäure, 3 Wasser. Solche Dispersionen können auch ohne weiteres mit beliebigen Mengen W. verd. werden. (**It. P. 417 865**, ausg. 1/2. 1947.) Kalix. 7263

Jorge Biro, Argentinien (Erfinder: **Miguel Goldenberger**), *Halbfestes Parfüm.* Als Träger für die Duftstoffe wird eine Lsg. einer hochmol. langkettigen organ. Verb. (I), z. B. eines Celluloseesters oder Celluloseäthers mit einer Viscosität von 1,3—2° Engler bei 70° verwendet. Ein solches Präp. enthält z. B. 10% I, 30% Lösungsm. für I u. 60% Duftstoffe. (**F. P. 925 305** vom 8/4. 1946, ausg. 1/9. 1947.) Kalix. 7281

Pierre Jubien, Frankreich, *Hautpflegemittel.* Zur Vermeidung der ätzenden Wrkg., die die zu Hautcremen, Pomaden, Lippenstiften u. ähnlichen Präpp. meist zugesetzten freien Fettsäuren oder fettsauren Alkalien auf die Haut ausüben, ersetzt man diese Komponenten durch *Fettsäuren*, die mit einer gesätt. (etwa 60%ig.) Lsg. von Boraten in Glykolen, z. B. von *Borax* in *Glycerin*, neutralisiert sind. Eine solche Komposition besteht z. B. aus 40 (Teilen) verschied. Wachse, 60 hydrierter Öle, 30 Borax-Glycerinlsg. u. 15 Pigment für Lippenstifte. (**F. P. 925 120** vom 22/3. 1946, ausg. 26/8. 1947.) Kalix. 7285

Hubert Paul Ferdinand Geley, Frankreich, *Herstellung von flüssigen Lippenfarben.* Nach dem Beispiel werden zu 80 (Teilen) einer wss. Farbstoffemulsion mit 5% Emulgator 20 einer Mischung aus 2 Lanolin, 1 Vaselin u. 1 Kakaobutter bei 80° gerührt u. nach Zusatz von 10% Riechstoff gemeinsam emulgiert. Nach dem Erkalten läßt sich die M. leicht aufstreichen. (**F. P. 918 559** vom 16/8. 1945, ausg. 12/2. 1947.) Schindler. 7285

Robert Louis Morin, Gennevilliers (Seine), Frankreich, *Zusatz zu Schminken und Lippenstiften.* Zur besseren Fixierung der Farbstoffe auf der Haut werden den nach dem Verf. des Hauptpatents (F. P. 898 735) hergestellten Präpp. Glykolester oder Glykoläther zugesetzt, bes. Isopropandiolmonostearat, CH_3–$(CH_2)_{16}$–COO–CH_2–CHOH–CH_3. (**F. P. 53 969** vom 24/4. 1945, ausg. 14/1. 1947. **Zusatz zu F. P. 898 735; C. 1946. I. 128.**) Kalix. 7285

XV. Gärungsindustrie.

J. Tavernier und **P. Jacquin**, *Die Stickstoffzusammensetzung von Mosten gesunder und überreifer Birnen. Einfluß auf die Gärung von Birnenwein.* Birnensaft ist an sich ziemlich schwach an N-Substanzen. Während der Saft gesunder Birnen relativ wenig leicht assimilierbaren N enthält, steigt letzterer mit dem Grade der Reifung, so daß z. B. überreife Birnen fast ausschließlich leicht assimilierbaren N enthalten, welcher eine ausgezeichnete Nahrung für Hefe darstellt, das heißt Saft überreifer Birnen gärt bedeutend schneller als solcher gesunder Birnen. Wenn auch die Klärverff. einen großen Teil der N-Verbb. ausfällen, so tut man doch gut, zur Herst. süßer Birnenweine nur Saft gesunder Birnen zu verwenden, überreife Birnen dagegen auf Branntwein zu verarbeiten. (Chim. et Ind. **58**. 135—39. Aug. 1947. Cannes.) GRIMME. 7558

I. A. Sweschnikowa, *Erfahrung bei der Untersuchung von Bier mittels der beschleunigten Methode.* 100 cm³ Bier werden nach Alkalisieren mit 5—10%ig. Sodalsg. mit 1 cm³ 10%ig. $FeCl_3$-Lsg. versetzt. Nach 30—40 Min. (zuweilen nach 60 Min.) setzt sich ein voluminöser Nd. ab. Die Fl. wird vorsichtig abgegossen u. das Vol. des Nd. gemessen. 0,1 cm³ Nd. werden in 1—2 PETRI-Schalen auf Nährboden von ENDO gebracht. Nach 17—18 Stdn. werden die Kolonien der Darmbakterien gezählt. Die Anzahl der Darmbakterien in 1 cm³ Bier bezeichnet der Vf. als Coli-Index. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] **12**. Nr. 9. 28—31. Sept. 1947. Leningrad, Wiss. sanitär-hygien. Forsch.-Inst.) TROFIMOW. 7600

Arnold Lassieur, *Meinungsaustausch über Analyse.* Auf eine Anfrage nach der Mikrobest. von Cu, Al, Zn u. Pb im *Bier* u. gegenüber dem Vorschlag, das Cu nach Zusatz einer größeren Menge Zn-Salz unmittelbar in der Fl. als Ferrocyanid zu fällen, wird dieser Weg zwar als brauchbar, es jedoch als zweckmäßiger bezeichnet, erst die organ. Substanz zu zerstören, um die in kleiner Konz. vorliegenden Elemente allein neben Ca u. den Alkalimetallen bestimmen zu müssen. Es werden bekannte Verff. für die Trennung u. Best. unter Angabe der möglichen Störungen u. Vorsichtsmaßnahmen wiedergegeben. (Chim. analytique [4] **29**. 68—69. März. 88—89. April 1947.) METZENER. 7600

M. Mouratoff, *Verfahren zur Bestimmung des bei der Aceton-Butylalkohol-Gärung in der Bierwürze gebildeten n-Butylalkohols.* Ein Vol. dest. Bierwürze (I) wird mit $^1/_2$ Vol. Toluol (II) bei einer bestimmten Temp. geschüttelt. Der Alkohol geht zum Teil in die II-Schicht über. Da der Verteilungskoeff. sehr stark von der Temp. abhängt, ist Temp.-Konstanz während der Operation wichtig. Die Konz. des Alkohols in der II-Schicht wird mit CH_3MgJ in Butyläther lsg. als CH_4 bestimmt. Aus dem derart gefundenen Alkoholgeh. kann man gemäß den Kurven des Verteilungskoeff. auf die Alkoholkonz. in der I schließen. A. u. Isopropylalkohol, die sich am Ende der Gärung bilden, ergeben etwas zu hohe Werte, während Aceton nicht stört. In Kurven- u. Tabellenform ist der Einfl. von Temp. u. Konz. auf den Verteilungskoeff. der 3 Alkohole zwischen W. u. II wiedergegeben durch die mit dem GRIGNARD-Reagens in der II-Schicht entwickelte CH_4-Menge. Als Korrekturwerte wurden bestimmt die Löslichkeit des W. in II (29 mg bei 8°, 32 mg bei 27° in 100 ccm) u. die Dampfdrucke des II bei verschied. Temperaturen. Ferner wurde ein kontinuierliches Verf. zur Darst. des Butyläthers ausgearbeitet. (Chim. analytique [4] **29**. 29—33. Febr. 1947.) METZENER. 7600

Theodore Oscar Wentworth, V. St. A., *Gewinnung von absolutem Alkohol* aus wss. Gemischen durch azeotrop. Dest. unter Verwendung von Ae. als Schleppmittel bei einem Druck von 2,1—10,5 kg/cm². — Vorr., Zeichnungen. (**F. P. 926 657** vom 5/4. 1946, ausg. 8/10. 1947. A. Prior. 28/2. 1941.) DONLE. 7537

Wallerstein Co., Inc., übert. von: **Leo Wallerstein**, New York, N. Y., V. St. A., *Bierbehandlung.* Zur Erhöhung der Haltbarkeit u. Vermeidung der Eiweißtrübungen werden dem Bier nach der Hauptgärung bei Lagertempp. einzeln nacheinander oder gemeinsam ein proteolyt. Enzympräp. u. Bentonit bzw. Montmorillonit zugesetzt. Aber auch zu anderen Zeitpunkten des Bierwerdeprozesses, z. B. nach der Verzuckerung können die Zusätze gemacht werden. Die Dosierung ist von der Wrkg. der Zusätze u. dem gewünschten Erfolg abhängig, denn zu starke Behandlung schädigt z. B. das Schaumbildungsvermögen. (**A. P. 2 433 411** vom 23/7. 1943, ausg. 30/12. 1947.) SCHINDLER. 7551

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Walter Wittmer, *Die mikroskopische Feststellung der Art von Mehlmischungen.* Vf. gibt eine Übersicht über die Verff. zur Identifizierung auf Grund der verschied. mkr. Stärkebilder (Abb.) u. der anderen Gewebeteile der Getreidearten. Besprochen

werden Weizen, Roggen, Gerste, Mais, Reis, Hafer, Leguminosen, Roggenmehl in Weizenmehl, Reismehl in Weizenmehl, Sojamehl in Roggen- u. Weizenmehl. (Mikrokopie [Wien] 2. 103—13. 1947. Wien.) Haevecker. 7670

W. Kretowitsch, R. Tokarewa, L. Auerman, N. Smolina, A. Kulman und **R. Branopolskaja,** *Eigenschaftsänderung von Roggenmehl bei der Aufbewahrung.* Im Gegensatz zu Weizenmehl ist *Roggenmehl* nur selten in bezug auf mit der Zeit vor sich gehende Änderungen untersucht worden. Vff. prüfen Roggenmehl 99%ig. Ausmahlung verschied. Jahrgänge im Verlaufe von 240 Tagen. Es zeigte sich, daß die Säurezahl der Fette, bedingt durch die Hydrolyse von Glyceriden u. Aufspeicherung der Fettsäuren, wie auch durch Vorliegen erhöhter amylolyt. Aktivität, gesetzmäßig ansteigt. Gleichzeitig nimmt die Viscosität von Mehlsuspensionen ab. In den ersten Tagen nach der Ausmahlung beobachtet man Oxydationsprozesse, was sich auch durch die starke Abnahme der Menge der red. Form des *Glutathions* nachweisen läßt. Charakterist. für gelagertes Mehl ist die ständige Verringerung des Vol. des daraus gebackenen Brotes u. dessen Porosität. Während z. B. das Vol. von 100 g Brot aus frischem Mehl 180 ccm beträgt, findet man bei Brot aus 240 Tage gelagertem Mehl 165 ccm, gleichzeitig sinkt die Porosität von 55 auf 50 ab. Geschmack u. Aroma sind bei Brot aus frisch gemahlenem Mehl am besten. Lagerung bis zu 2 Monaten führt noch nicht zu einer merklichen Verschlechterung der Eigg. des Mehles. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1989—92. 21/12. 1947. Allunions-Wiss. Forschungsinst. für Bäckerei u. Bach-Inst. für Biochemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Ulmann. 7670

M. R. Bonsmann und **Berthold Thomas,** *Die Verwertung von schwarzfaulen Äpfeln.* Die *Monilia fructigena* der Äpfel ist chem. durch Zunahme des Gesamtzuckers u. des Säuregrades der Früchte u. durch Abnahme ihres Pektingeh. charakterisiert. Die tagelange Verfütterung von Frischäpfeln, Apfelsaft u. Apfelpulver von moniliakranken Exemplaren verursachte bei Fröschen, Mäusen u. Meerschweinchen keinerlei Störungen. Bei gesunden Versuchspersonen konnten nach Verabfolgung von Apfelsaft in Mengen bis zu 100 ccm, Frischäpfeln bis 250 g u. Apfelmus bis 125 g am Tage keinerlei Krankheitserscheinungen beobachtet werden, nur bei Personen mit Neigung zu Verdauungsstörungen traten leichte Beschwerden auf. In der Lehr- u. Versuchsküche des Instituts wurde gefunden, daß sich moniliakranke Äpfel gekocht zu fast allen Speisen verwenden lassen. Daraus hergestellte Trockenschnitzel haben einen würzigeren Geschmack als solche aus n. Äpfeln; zerkleinert lassen sie sich wie Rosinen verwenden u. sind ihnen auch äußerlich ähnlich. Auch der daraus gewonnene Most hat einen würzigeren Geschmack als der aus gesunden Äpfeln. (Pharmazie 2. 557 bis 559. Dez. 1947. Berlin-Dahlem, Inst. für Allg. Hygiene u. Inst. für Ernährung u. Verpflegungswissenschaft.) Kalix. 7688

C. Griebel, *Durch Insektenfraß verursachte Viridinsäurebildung in Rohkaffee.* An den Wänden der Fraßkanäle des Kaffeebeerenkäfers (*Stephanoderes Hampei Ferr.*) in rohen Kaffeebohnen findet sich eine grüne Substanz, die das Aussehen von Schimmelpilzen hat. Sie wurde als *Viridinsäure* (I) identifiziert, wie sie auch durch Oxydation der im Kaffee in Mengen bis zu 6% enthaltenen *Chlorogensäure* (II) in Ggw. von Spuren von W. u. Alkali entsteht. Man nimmt deshalb an, daß die nur in feuchtgewordenem Kaffee vorkommenden Larven des Insekts ein alkal. Sekret absondern. Die Isolierung von I in reiner Form war bisher nicht möglich, ihre Konst. ist noch unbekannt. Die Oxydation von II zu I verläuft in Ggw. von $(NH_4)_2CO_3$ in verd. wss. Lsg. sehr schnell u. anscheinend quantitativ, so daß sie zu einer Bestimmungsmeth. der in Pflanzen weitverbreiteten II ausgebaut werden soll. (Pharmaz. Ztg. 83. 425—26. 15/12. 1947. Berlin-Charlottenburg, Inst. für Lebensmittel-, Arzneimittel- u. gerichtl. Chemie.) Kalix. 7720

Abraham Leviton und **Harrison S. Haller,** *Eine spektroturbidimetrische Untersuchung der Milchproteine.* Spektralphotometr. Trübungsmessungen werden an verd. entrahmter Milch, an homogenisiertem verd. Rahm u. an Suspensionen methylalkohol. Fällungen aus entrahmter Milch durchgeführt u. mit Hilfe der Mieschen Theorie der Lichtstreuung beim Durchgang von Licht durch eine Suspension dielektr. Kugeln interpretiert. Die Meth. kann zur bequemen *Fettbest. in Milch* dienen. Für die Magermilch ergibt sich ein mittleres Mol.-Gew. von $2{,}2 \cdot 10^8$ entsprechend einem mittleren Teilchenradius von 40 mμ in guter Übereinstimmung mit dem von Nichols u. Mitarbeitern (C. 1931. II. 1073) durch Ultrazentrifugieren erhaltenen Wert für Ca-Caseinat. Das gleiche mittlere Mol.-Gew. ergibt sich auch für die Proteinsuspensionen bei gleicher Konz., jedoch fallen die Trübungskurven für diese Suspensionen u. für Magermilch nur im weiten Rot u. nahen UR zusammen, woraus auf eine größere Gleichförmigkeit der Teilchengröße

der Suspensionen geschlossen wird (Agglomeration relativ großer u. relativ kleiner Teilchen bei der Fällung mit anschließender Bldg. von Teilchen mittlerer Größe bei der Wiederauflsg. in Wasser). Vorläufige Verss. weisen darauf hin, daß durch fraktionierte alkohol. Fällung Fraktionen mit verschied. Teilchengröße erhalten werden können. Deutliche Knicke in den Trübungskurven deuten auf die mögliche Anwesenheit von Teilchen im Größenbereich von 200—300 mμ. Die Streukurven für Teilchen vom Brechungsindex der Proteine (1,56) werden angegeben. — Die Magermilch wurde bei den Verss. im Verhältnis 1 : 19 mit W. verd. u. zur Erzielung konstanter Meßwerte 3 Stdn. bei der Meßtemp. gehalten. Beim Verdünnen sowohl der Magermilch als auch der Proteinsuspensionen macht sich eine Abnahme des mittleren Mol.-Gew. infolge von Disaggregations- u. Dissoziationseffekten bemerkbar. Die 1%ig. Rahmemulsionen wurden dreimal bei 40° homogenisiert. Die Fällung der festen Bestandteile der Magermilch wurde bei —17° mit 90 Vol.-Teilen Methanol auf 10 Teile Magermilch durchgeführt; die Suspensionen wurden durch Zufügen von kaltem W. zu dem feuchten Nd. hergestellt, wobei das restliche Methanol bei tiefer Temp. im Hochvakuum abgetrieben wurde. Ohne eine solche Entfernung zeigte sich eine langsame Zunahme der Trübung der Suspensionen mit fortschreitendem Alter. (J. physic. Colloid Chem. 51. 460—73. März 1947. Washington, D. C., U. S. Dep. of Agric., Bureau of Dairy Ind., Div. of Dairy Res. Labor.) Reitz. 7756

C. J. Tressler jr., *Die Bestimmung von DDT in Konserven und dessen Haltbarkeit während des Konservierungsvorganges.* DDT ist unlösl. in W., dagegen gut lösl. in Benzol. Man schüttelt deshalb die auf DDT zu prüfende Konserve mit Bzl. aus, versetzt das sich schwer trennende Magma mit genügenden Mengen von wasserfreiem Na_2SO_4 u. erzielt damit schnell ein Brechen der Emulsion, so daß 50—85% des Bzl. abfiltriert werden können. Die DDT-Best. selbst erfolgt nach der colorimetr. Meth. von Schlechter-Haller in der Modifikation von Clifford. DDT ist stabil in heißem W. u. in Säurepuffer in Pyrexgefäßen; in Zinngefäßen zers. es sich etwas mehr, leicht dagegen in Ggw. von organ. Substanz (Nahrungsmitteln). (J. Assoc. off. agric. Chemists **30**. 140—44. 15/2. 1947. Washington, D. C., Nat. Canners Assoc.) Grimme. 7793

R. Geoffroy, *Erkennung der Kornfäule in Getreide und Mehl.* Durch den Parasiten *Tilletia tritici* wird das Getreidekorn im Innern mit einem braunen Staub gefüllt u. weist einen Geruch nach *Trimethylamin* auf. Die Best. geschieht durch Aufschwemmen von 50 g geschrotenem Getreide in 100 cm³ W., wobei die Fl. sich je nach dem Geh. an braunen Sporen färbt. Die Aufschwemmung wird mit einer Reihe von solchen mit bekanntem Sporengeh. verglichen. Zur Erkennung der Sporen im Mehl müssen Stärke und Kleber zerstört werden. 10 g Mehl werden in 200 cm³ W. aufgeschwemmt u. 1 g Pepsin u. 0,2 cm³ HCl zugegeben. Es wird 15 Min. bei 65° digeriert, auf 85° erwärmt, wieder auf 65° abgekühlt u. 10 g Malzextrakt zugegeben. Nach 15 Min. bei 65° ist alle Stärke verzuckert. Nach Verdünnen auf 250 cm³ wird das Muster mkr. untersucht. Befallene Mehle enthielten $10 \cdot 10^6$ Sporen in 100 g. (Bull. anciens Elèves Ecole franç. Meunerie **1947**. 43—45. März/April.) Haevecker. 7795

V. E. Munsey, *Bestimmung von Sojabohnenmehl in Getreideprodukten.* Zur Ausführung der Best. werden 20 g Mehl mit 100 cm³ 5%ig. NaCl-Lsg. in 250 cm³-Kolben mit einigen großen Glasperlen 1 Stde. lang mechan. geschüttelt, darauf filtriert. 40 cm³ Filtrat werden im 50 cm³-Glas mit 0,1 g Takadiastase über Nacht bei Zimmertemp. stehen gelassen. Am nächsten Morgen wird durch Faltenfilter möglichst klar filtriert. Zum Vgl. dienen 10 Verdünnungen einer gleich hergestellten Lsg. aus Mehl mit 2% Sojamehl: 1:250—375— 500—750—1000—1500—2000—3000—4000—6000. 1 cm³ der in Frage kommenden Verdünnung wird im Wassermann-Glas mit 0,2 cm³ Kaninchenserum gemischt, $2^1/_2$ Stdn. bei 50° gehalten, dann bleiben die Gläser über Nacht im Eisschrank. Das Glas des Vergleichs, welches den gleichen Nd. zeigt wie die Untersuchungsprobe, gibt den Geh. an Soja an. Vf. hat die Meth. an sojahaltigem Brot u. Makkaroni erprobt. — Tabellen im Original. (J. Assoc. off. agric. Chemists **30**. 187—90. Washington, D. C., Food and Drug Administration.) Grimme. 7795

Wilhelm Panzer, *Eine vereinfachte Methode zur gleichzeitigen zahlenmäßigen Erfassung von Hefen und Säurebildnern in Teigen und Brot.* Vf. entwickelte ein Verf. zur Betriebssauerkontrolle nach der Zählmeth., welches schneller u. genauer als die Plattenmeth. nach Koch arbeiten soll. Gefärbt wird mit Methylenblaulsg. nach Löffler u. Carbol-Fuchsin-Lsg. nach Ziehl-Nelsen. Hefen färben sich dunkelviolett, alle Stäbchenbakterien leuchtend blau u. die Eiweißanteile aus dem Kleber u. den Aleuronzellen leuchtend rot. (Versuchsanst. Getreideverwert. Jber. **1945/1947**. 72—74.) Haevecker. 7797

Karl Rauscher, *Gasvolumetrische Schnellmethode zur Bestimmung der Kohlensäure.* Die vor allem zur Best. von CO_2 in Backpulvern von Tillmans, Strohecker u. Heublein

konstruierte App. (vgl. Z. Unters. Lebensmittel **34**. [1917.] 353 u. **37**. [1919.] 377) wurde so weit verbessert, daß mehrere Bestimmungen hintereinander darin ausgeführt werden können. Das angewandte Prinzip der Zers. der Carbonate durch HCl u. Verdrängung einer NaCl-Lsg. durch das in Freiheit gesetzte CO_2 wurde beibehalten. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **86**. 361—63. 1947. Leipzig.) Kalix. 7798

E. Kröller, *Ein einfacher qualitativer Nachweis von Adipinsäure.* Die *Adipinsäure*, die heute in der Lebensmittelindustrie bei der Herst. von Backpulvern, Heiß- u. Kaltgetränken usw. vielfach verwendet wird, kann mit einer 10%ig. Lsg. von Quecksilber-(II)-acetat, der zur besseren Haltbarkeit wenige Tropfen Essigsäure zugesetzt wurden, als charakterist. weißer Krystall-Nd. nachgewiesen werden. Empfindlichkeit 0,05% Adipinsäure. Nähere Angaben über die Beseitigung möglicher Nachweisschwierigkeiten durch andere Säuren. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **43**. 120—21. Dez. 1947. Frankfurt/Main, Staatl. Chem., Untersuchungsanstalt.) Schindler. 7809

M. Ingram, *Ein elektrometrischer Indicator an Stelle der Stärke bei jodometrischen Bestimmungen der schwefligen Säure in Fruchtsäften.* Bei der jodometr. Best. der schwefligen Säure in Fruchtsäften ist eine exakte Feststellung des Endpunktes der Titration bei Verwendung von Stärke als Indicator häufig sehr erschwert oder sogar unmöglich. Auch die colorimetr. Bestimmungsmethoden haben sich nicht bewährt. Demgegenüber hat die beschriebene Meth., bei welcher der Endpunkt der Titration elektrometr. festgestellt wird (Pt-Elektrode, Bezugselektrode: Ag/AgCl/KCl), überlegene Vorteile (Ausnahme: Apfelsaft). Auch der Zusatz von Aceton (zur Entfernung von SO_2 bei der Best. des Reduktionswertes des Fruchtsaftes selbst) stört nicht. Der Endpunkt ist hier um so schärfer zu erkennen, je weniger verd. der Fruchtsaft ist. Ein gewisser Nachteil der elektrometr. Meth. ist es, daß — vermutlich infolge einer Reaktionsverzögerung — der Gleichgewichtszustand sich mit einer geringen Trägheit einstellt. Gewisse Ermüdungserscheinungen der Pt-Elektrode lassen sich wieder beseitigen. Der Wert der Meth. wird durch diese beiden „Schönheitsfehler" nicht beeinträchtigt. (J. Soc. chem. Ind. **66**. 50—54. Febr. 1947.) Häbel. 7809

F. Schönberg, *Zum Wert der Kataloseprobe für die Feststellung ausreichender Erhitzung bedingt tauglichen Fleisches und für die Prüfung von Fleischkonserven, insbesondere Freibankkonserven.* Empfehlung der Katalaseprobe (Einlegen von haselnußgroßen Fleischstücken aus der Mitte der Probe in 3%ig. H_2O_2 zur Beurteilung ausreichender Kochdauer oder Freiheit von Bakterien bei Freibankfleisch u. Fleischkonserven). (Dtsch. tierärztl. Wschr. **54**. 197—98. 15/7. 1947. Hannover.) Junkmann. 7842

P. F. Knaff, *Eine optische Methode zur Bestimmung von Wasserzusätzen zur Milch.* Die Best. erfolgt mit einem sogenannten Löwe-Refraktometer. 50 cm³ Milch werden in einem 100 cm³-Erlenmeyer-Kolben mit 1 cm³ Essigsäurelsg. (1 Teil Eisessig + 2 Teile W.) 5 Min. gekocht, die Molke filtriert u. das Filtrat im Refraktometer untersucht. Nach dieser Meth. kann schon ein Zusatz von 10% W. in der Milch festgestellt werden. Die Bestimmungsdauer beträgt 2—3 Min., die Vorbereitung der Milch 10—15 Minuten. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] **12**. Nr. 6. 35—38. 1947. Odessa, Med. Inst., Lehrstuhl für Ernährungshygiene.) Trofimow. 7848

A. P. Ssadokowa, *„Burat" — eine neue Methode der Bestimmung von Fett in der Kuhmilch.* Die neue „Burat"-Meth. zur Fettbest. in der Milch zeichnet sich gegenüber der allg. üblichen Gerberschen Säuremeth. durch völlige Ungefährlichkeit des als Reagens verwandten *Borax* sowie durch größere Einfachheit aus. Ferner ist sie ökonomischer: 1 kg Borax ersetzt 303 kg konz. H_2SO_4. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] **12**. Nr. 6. 17—20. 1947. Allunions-Inst. für Tierzucht.) v. Pezold. 7848

E. H. Zilliox, D. J. Mitchell und **Guy G. Frary,** *Bestimmung der titrierbaren Säure in Milch.* Nach Verss. der Vff. müssen Konzz. von Milch u. Indicator stets gleich sein, um exakte Säurewerte zu erlangen. Zur Best. nimmt man 17,6 cm³ Milch, verd. mit dem doppelten Vol. von CO_2-freiem W. u. titriert mit $^1/_{10}$ n NaOH bei 1 cm³ Phenolphthaleinlsg. (2%ig. in neutralem A.) als Indicator. (J. Assoc. off. agric. Chemists **30**. 130—34. 15/2. 1947. Vermillion, S. Dak., State Chem. Lab.) Grimme. 7848

XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel.

Anderson, Clayton & Co. und **Ralph Henry Fash,** V. St. A., *Abtrennung von Verunreinigungen (freien Fettsäuren, kolloidalen Stoffen) aus rohen fetten Ölen, wie Baumwollsaat-, Cacahuetes-, Soja-, Lein-, Cocos-, Palm-, Sesamöl, Fischtran,* dad. gek., daß man die Öle mit einem wasseradsorbierenden, verseifungsverzögernden Mittel (I) u. mit Ätz-

alkali zerstäubt, die entstehende seifenhaltige M. 1—2 Min. verrührt, dann zentrifugiert u. das aus der Zentrifuge kommende Öl kühlt, wodurch noch vorhandene Seifenteilchen agglomeriert u. abgeschieden werden. I besteht aus einem ein wasseradsorbierendes Anion enthaltenden Salz, z. B. Na-Silicat, oder aus koll. Kieselsäure, die als solche verwendet oder der Alkalilauge in Form öllöslicher Ausgangsstoffe, wie Methylsilicat, Äthoxytrimethyl-Si, Hexamethoxybi-Si, Trimethoxy-, Triphenoxy-Si-Oxyd, zugesetzt werden kann. Brauchbar sind ferner Oxyde von Cr, Zr, Pb, Ti, Hydrate von Ni, Cd usw. Das Ätzalkali muß im Überschuß über die freien Fettsäuren vorliegen, so daß zum Zeitpunkt der Trennung freies Alkali anwesend ist. Die Konz. an NaOH beträgt anfangs bis 10%, die Temp. bei der Mischung 71—93°. — Vorrichtung. (**F. P. 924 391** vom 25/3. 1046, ausg. 4/8. 1947. A. Prior. 27/3. 1945.) Donle. 7895

Marie-Joseph-Hubert-Edmond Hustinx, Holland, *Herstellung neuer Kaliseifen.* Die Verseifung der Fette, Öle oder Fettsäuren erfolgt bei n. oder erhöhtem Druck mit einer solchen Menge Kalilauge, die kein K_2CO_3 enthält, daß in der fertigen Seife weder KOH noch K_2CO_3 frei vorliegen. Man kann auch von handelsüblicher Lauge ausgehen, muß aber dann während der Verseifung eine bemessene Menge an Fettsäuren zufügen. In jedem Falle wird das Verseifungsprod. mindestens $^1/_2$ Stde. auf eine wenig unter dem Kp. liegende Temp. erhitzt, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck u. mit Dampf. — Eine Charge von 37 kg Co osöl (VZ. 255) wird mit 18 kg 50%ig. KOH (zur Entfernung von K_2CO_3 mit $BaCl_2$ vorbehandelt) in der Weise verseift, daß bei 40° der größere Teil der Lauge eingerührt wird; dabei soll möglichst wenig freies KOH im Öl vorhanden sein. Dann rührt man unter Erhitzen 44 kg W. u. den Rest der Lauge ein, hält mehrere Stdn. dicht unterhalb des Kp., gibt soviel W. zu, daß die Seife bei 30—35° fest wird. Neutrales, homogenes, stabiles Prod., das bei n. Temp. feste, salbenartige Konsistenz hat. — Konsistenz, Stabilität, Schaumvermögen u. reinigende Wrkg. werden durch Zugabe partieller Ester von Fettsäuren mit mehrwertigen aliphat. Alkoholen noch verbessert. Solche Ester erzeugt man z. B. dadurch in der M., daß man für die Verseifung des Ausgangsmaterials weniger KOH verwendet, als für die totale Verseifung nötig ist. Doch können auch partielle Ester mit Glycerin, Polyglycerinen, Glykolen usw. zugesetzt werden. (**F. P. 924 405** vom 25/3. 1946, ausg. 5/8. 1947.) Donle. 7911

Soc. d'Études & de Perfectionnements Industriels, Tunis, *Reinigungsmittel für Textilien, Geschirr, alte Gemälde, für die Haut usw.*, gek. durch Abwesenheit korrodierender u. rosterzeugender Stoffe (Säuren, Basen, NaCl usw.), durch die Emulgierung verseifbarer Öle (Olivenöl) mit warmen Alkalisalzlsgg. (Na_2CO_3), durch die Stabilisierung der Emulsionen mittels Aneigens der Bestandteile mit rostverhütenden, reinigenden Salzen (Na_3PO_4) u. durch Verwendung der Ausgangsstoffe in solchem Mengenverhältnis, daß nur partielle Verseifung der emulgierten Bestandteile erfolgt. (**F. P. 926 894** vom 11/10. 1945, ausg. 14/10. 1947.) Donle. 7917

Charles Illouz, Frankreich (Seine), *Reinigungsmittel (Bohnerwachs, Wichse für Parkett, Linoleum, Schuhe usw.)*, bestehend aus Gemischen von Lösungsmitteln, wie Bzl., Terpentinöl, CCl_4, Chlorierungsprodd. von Acetylen, Schwerbenzin, Alkoholen, Glykolen, mit wachsartigen Stoffen, Estern von höheren Alkoholen, Fettsäuren (Palmitin-, Cerotin-, Melissinsäure), KW-stoffen (Heptakosan, Untriakontan) u. höheren Alkoholsulfonaten. — Beispiel: 70 (Teile) Lösungsm., 1 Glykol, 3 Alkoholsulfonat, 16 W., 7 Ceresin, 2 Ozokerit, 1 Farbstoff. (**F. P. 929 151** vom 15/6. 1946, ausg. 18 12. 1947.) Donle. 7927

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

Øyvind Bryde und **Bengt Rånby**, *Das Molekulargewicht und andere Konstanten der Holzcellulose.* Die Unterss. wurden an Sulfitzellstoff, der für die vorliegenden Zwecke bes. aus Rottanne hergestellt worden war, durchgeführt. Die Cellulose wurde nitriert u. von der aceton. Lsg. die Viscosität gemessen, die Sedimentations-, Diffusions- u. osmot. Eigg. bestimmt. Die Ergebnisse der Mol.-Gew.-Bestimmungen werden diskutiert. Es wird gezeigt, daß für die Polydispersität der Substanz, die verhältnismäßig gering ist u. die in der entsprechenden Kurve durch das Vorhandensein einer Spitze gekennzeichnet ist, das Vork. niedrig mol. Materials von Bedeutung ist. Die Substanz besitzt hinsichtlich der Dispersität heterogenen Charakter. Weitere Einzelheiten werden angegeben. (Svensk Papperstidn. 50. Nr. 11 B. Festskr. tillägnad Erik Häggund. 34—44. 1947.) P. Eckert. 7954

L. Skark, *Viscositätsmessungen an Qualitätszellstoffen.* Es wird eine Untersuchungsmeth. zur Kennzeichnung der Verarbeitbarkeit von Zellstoffen für die Viscoseherst.

beschrieben, die auf der Ermittlung der Cu-Viscositätsunterschiede alkalisierter Zellstoffe beruht. (Wbl. Papierfabrikat. **75**. 146—48. Dez. 1947.) P. Eckert. 7956

Ju. N. Nepenin, *Sedimentationsgeschwindigkeit des Kalkschlammes beim Kaustizieren.* (Vgl. C. **1948**. II. 672.) Untersucht werden die verschied. Faktoren, die sich auf die Sedimentationsgeschwindigkeit des Kalkschlammes beim Kaustifizieren der Kochablaugen auswirken. Von Einfl. auf die Sedimentationsgeschwindigkeit haben sich die Konz. u. Viscosität, die Zus. der Ablauge u. die Eigg. des angewandten Kalkes erwiesen. Sulfate, Sulfite u. Sulfide wirken sich auf die Absetzgeschwindigkeit nur wenig aus, dagegen wird diese durch Thiosulfate um etwa 50% verzögert. Hingewiesen wird ferner auf den Einfl. von Mg-Salzen. Als weitere ausschlaggebende Faktoren werden die Brenntemp. u. die Teilchengröße des Kalkes genannt. Weitere Einzelheiten werden besprochen. (Бумажная Промышленность [Papierind.] **22**. Nr. 6. 28—36. Sept./Okt. 1947.) Eggert. 7962

Thérèse Petitpas, *Die Gelatinierung der Nitrocellulosen.* Nach einem Überblick über die Ergebnisse älterer Arbeiten über die Absorption der Gelatinierungsmittel in Nitrocellulosen (I) u. die dadurch verursachte Strukturänderung, welche zur Unterscheidung von verbindungbildenden (Campher u. Harnstoffe) u. nichtverbindungbildenden Gelatinierungsmitteln (Alkylnitrate) geführt hatte, werden Verss. zur Stützung einer neueren Auffassung mitgeteilt, nach welcher überhaupt keine Verbb. entstehen vielmehr die Gelatinierungsmitteln je nach ihrer chem. Natur mehr oder weniger tief in den Aufbau der I eindringen u. sich an eine größere oder kleinere Zahl akt. Gruppen derselben anlagern, so daß die Unterschiede darauf beruhen, ob ein Gelatinierungsmittel über die Galatinierung hinaus zu völliger Dispergierung der Fasern (Auflösung durch Ketone u. Fettsäureester) führt oder nicht (Alkylnitrate). Es handelt sich um Absorptionsverss. aus der Dampfphase oder aus Lsgg. in inerten Lösungsmitteln bei 40°, die beschrieben u. deren E. gebnisse diskutiert werden. (Chim. et Ind. **58**. 17—23. Juli 1947.) Metzener. 7970

P. K. Choudhoury, *Herstellung von Celluloseacetat im Laboratorium.* 100 g Cellulose, 450—500 cm^3 Eisessig u. 350—400 cm^3 Essigsäureanhydrid werden mit 6—8 cm^3 konz. H_2SO_4 6—8 Stdn. erhitzt, wobei die Temp. stufenweise gesteigert wird. In der ersten Stufe hält man sie auf 15—25°, in der 2. auf 25—30°, in der 3. auf 30—35° u. in der 4. auf 35—40°, wobei die Zeiträume etwa gleich sein sollen. Man erhält dabei ein chloroformlösl. *Triacetat*, das mit verd. Essigsäure zu einem acetonlösl. *Diacetat* hydrolysiert werden kann. (Mod. Plastics **24**. 150. Aug. 1947.) Kalix. 7970

Carl J. Malm, *Celluloseacetat aus Holzcellulose.* Mit dem zweiten Weltkrieg ist in den Vereinigten Staaten *Holzcellulose* (I) größtenteils als Ausgangsmaterial für *Celluloseacetat* (II) an Stelle von *Baumwollinters* (III) getreten. Es wird ein Vgl. der beiden Prodd. durchgeführt: II aus I zeigt etwa 2—3mal so viel Farbe wie II aus III, ferner Turbidität in Lsg. sowie geringere Stärke als II aus III. Es werden Vorschläge zur Verbesserung der Qualität von II aus I gemacht. (Svensk Papperstidn. **50**. Nr. 11 B. Festskr. tillägnad Erik Hägglund 135—38. 1947.) Behrle. 7970

R. G. O. Kane, *Verarbeitung von Celluloseacetat.* Arbeitsregeln für die Bearbeitung von Celluloseacetatplatten u. -folien zu Knöpfen, Tellern, Griffen, Schwimmspielzeug usw. Die Lagerung des Rohmaterials muß bei 80—100° F (27—38° C) u. 60—80% Feuchtigkeit erfolgen, das Bohren u. Sägen bei 100—120° F (38—49° C) u. 50—60% Feuchtigkeit, wozu die Platten eine Nacht lang auf diese Arbeitsbedingungen klimatisiert werden müssen. Für Löcher von $^1/_2$ in. Durchmesser bohrt man mit 1000 Umdr./Min., für solche von $^1/_8$ in. Durchmesser mit 2000 Umdr./Min. Prägen führt man mit dampfgeheizten Preßplatten bei 150—250° F (66—121° C) u. mindestens 500 lbs./sq. in. aus. Zum Pressen von Hohlkörpern wird das Material auf einer elektr. geheizten, mit Textilstoffen isolierten Platte oder mit Heißluft oder in einem Glycerinbad 5—10 Min. auf 180—250° F (82—121° C) vorgewärmt u. dann sofort in ebenfalls vorgewärmten Holz- oder Metallformen gepreßt. Das Aufblasen wird in der gleichen Weise mit Folien von 0,010—0,020 in. Dicke ausgeführt. Mit Celluloseacetat zu überziehende Holzteile, z. B. Schuhabsätze, müssen vorher mit dem Sandstrahl aufgerauht werden; das Anpressen muß mit kautschukschwammgepolsterten Preßkörpern erfolgen. (Mod. Plastics **24**. 138—43. März 1947. Springfield, Mass., Monsanto Chemical Co., Plastics Div.) Kalix. 7970

John H. Keville jr., *Cellulosepropionat. Cellulosepropionat* besitzt den großen Vorteil, daß es beim Gießen u. Pressen feinste Formteile ausfüllt u. sich trotzdem wieder leicht aus der Form löst, außerdem ist infolge der geringeren D. (1,17—1,22) gegenüber Celluloseacetat die Vol.-Ausbeute, auf die gleiche Gewichtsmenge bezogen, größer. Tabelle über 12 physikal. Konstanten u. Beispiele für Gegenstände aus Cellulose-

propionat. — 3 Abbildungen. (Mod. Plastics **24**. 127—30. Jan. 1947. Forticel-Celanese Plastics Corp.) Kalix. 7970

—, *Ein neues Material für Spritzguß.* Ein solches stellt „*Tenite III*" dar, das eine Verbesserung von Tenite I u. Tenite II bildet, bes. im Hinblick auf die mechan. Festigkeit u. die Widerstandsfähigkeit gegen organ. Lösungsmittel. Es besteht zur Hauptsache aus Cellulosepropionat. (Mod. Plastics **24**. 120. Aug. 1947.) Kalix. 7970

W. H. Aiken, *Beeinflussende Faktoren bei der Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit bei niederen Temperaturen.* Beschrieben wird eine schnell durchführbare Meth. zur Best. der Wasserdampfdurchlässigkeit bei niederen Tempp. an Verpackungsmaterial. Die Wasserdampfdurchlässigkeit ist, abgesehen von anderen Faktoren, auch vom Dampfdruck bei verminderter Temp. abhängig. (Paper Trade J. **125**. Nr. 14. 31—35. 2/10. 1947.) P. Eckert. 7984

William A. Wink und **J. A. Vanden Akker,** *Die Wasserdurchlässigkeit von Isolierpappe.* Es wird eine neue Meth. zur Best. der Wasserbeständigkeit von Isolierpappe behandelt. (Paper Trade J. **125**. Nr. 8. 54—57. 21/8. 1947.) P. Eckert. 7992

A. Roudier, *Analyse von Mischungen der Monosaccharide, die bei der Hydrolyse der Cellulose und verwandter Stoffe entstehen.* Kurze Zusammenstellung der physikal., chem. u. biol. Methoden zur Trennung u. Best. der Monosaccharide mit Berücksichtigung der letzten Neuerungen. (Chim. analytique [4] **29**. 220—24. Okt. 245—54. Nov. 279. Dez. 1947.) Ohle. 8006

Axel Johansson, *Die Bestimmung von Wasser durch Tritation. Eine nach Karl Fischer abgeänderte Methode.* Beschrieben wird die Meth. nach Karl Fischer, ferner werden noch andere auf diese Meth. bezugnehmende Arbeiten anderer Autoren angeführt. Die Best. des W. erfolgt mit J, Pyridin u. SO_2 in Methanol, wobei sich in Ggw. von W. H_2SO_4 u. HJ bilden. Behandelt werden die Herst. der Lsgg. u. die Durchführung der Titration an den verschiedensten Prüflingen. Auch eine Bestimmungsmeth. für dunkelgefärbte Lsgg. auf elektrometr. Wege wird angegeben. (Svensk Papperstidn. **50**. Nr. 11 B. Festskr. tillägnad Erik Hägglund. 124—26. 1947.) P. Eckert. 8010

Karl Schulhof, Neuseeland, *Trocknung und/oder Konservierung von Bauholz u. dgl.* Das Holz wird in einer Kammer den bei der Tieftemp.-Verkohlung von Holz sich entwickelnden gas- u. dampfförmigen Prodd. bei allmählich ansteigender Temp. ausgesetzt. Dabei vertreibt der zunächst entstehende Wasserdampf die Luft aus der Vorr., bringt das Holz zum Quellen u. — unter Abgabe seines Saftes — zum Öffnen der Poren. Wenn der Wasserdampf entwichen ist, schließt man die Abzugsventile u. läßt die konservierenden Teile des Destillats einwirken. — Zeichnungen. (**F. P. 919 989** vom 12/1. 1946, ausg. 24/3. 1947.) Donle. 7953

* **Hercules Powder Co.,** übert. von: **Robert Wier III,** *Reinigung von cellulosehaltigem Material.* Baumwollinters, die zur Herst. von Celluloseestern dienen sollen, werden zur Löslichmachung der sogenannten Palisadenzellen u. der Farbstoffe durch Dampfeinw. durch Behandlung mit Säuren, die eine Dissoziationskonstante größer als $3{,}8 \cdot 10^{-2}$ besitzen, bei n. Temp. vorbehandelt. Unter diesen Reaktionsbedingungen wird die Cellulose nicht geschädigt, wenn der p_H-Wert dabei auf 3,5—6,8 eingestellt wird. Das Material wird dann eine Stde. lang mit Dampf von einem Druck von 100 lbs./sq. in. auf 340° F (171° C) erhitzt u. ausgewaschen. Das daraus gewonnene Cellulosetriacetat ist absol. frei von Palisadenzellen u. viel heller als solches, das aus nicht vorbehandeltem Material hergestellt worden ist. (**E. P. 596 121**, ausg. 29/12. 1947.) Kalix. 7957

* **Aktiebolaget Bofors Nobelkrut,** übert. von: **E. I. Jullander,** *Nachbehandlung von Cellulosematerial.* Die W.-Löslichkeit von Cellulosederivv., die noch freie, unveresterte OH-Gruppen enthalten, kann durch Behandlung mit Al-Verbb. verringert werden, die durch Ersatz von einem oder mehreren H-Atomen in $Al(OH)_3$ durch Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen hergestellt worden sind. Prakt. verwendbar sind z. B. *Al-Äthylat, Al-Isopropylat, Al-Cyclohexanolat, Al-Phenolat, Al-Chlorphenolate* u. *Al-Naphtholat,* ferner auch *Al-p-Oxybenzoat.* Einer Lsg. von partiell nitrierter Cellulose in Butylacetat setzt man z. B. eine solche von $Al(OC_6H_4 \cdot COO \cdot C_2H_5)_3$ in Butylacetat zu. Das Verf. zur Unlöslichmachung von Verbb. mit freien OH-Gruppen durch die genannten Al-Verbb. ist auch z. B. auf Polyvinylverbb. anwendbar. (**Schwed. P. 120 451**, ausg. 16/12. 47.) Kalix. 7971

* **Ontario Paper Co., Ltd.,** übert. von: **John H. Fisher** und **Bruce R. Mead,** *Herstellung von Papiermasse.* Zerkleinertes lignocellulosehaltiges Material, z. B. Fichtenholz, wird mit einer Lsg. von $Na_2Al_2O_4$ behandelt. Man kocht z. B. 1660 g Fichtenholz

in einer wss. Lsg., die 720 g handelsübliches $Na_2Al_2O_4$ u. 240 g NaOH enthält. Das letztere dient lediglich dazu, die Ausfällung von Al_2O_3 zu verhindern. Die verwendeten Chemikalien können fast restlos wiedergewonnen werden. (**Can. P. 444 664**, ausg. 21/10. 1947.) KALIX. 7975

* **Tootal Broadhurst Lee Co., Ltd.**, übert. von: **John T. Marsh** und **John Norbury**, *Herstellung von wasserfestem Papier.* Das Papier wird mit einem wasserlösl. Reaktionsprod. einer unvollständigen Kondensation von 1 Mol *Phenol* mit 2 Mol *Formaldehyd* in Ggw. von 4—6% NaOH getränkt. Dasselbe kann auch dem Papierbrei zugesetzt werden. Die Kondensation wird unterbrochen, wenn die Reaktionswärme auf 59—61° gestiegen ist, oder wenn die Viscosität des Reaktionsgemisches 12—16 cP bei 20° erreicht hat. An Stelle von Phenol können auch *m-* u. *p-Kresol*, sowie *o-Chlorphenol* (1 Mol auf 1 Mol Formaldehyd) verwendet werden. Das getrocknete Papier wird dann 1—2 Min. auf 170° erhitzt, wodurch seine Wasser- u. Maßbeständigkeit bedeutend erhöht werden. (**E. P. 590 684**, ausg. 25/7. 1947.) KALIX. 7987

XVIIIb. Textilfasern.

Hubert C. Ellis, V. St. A., *Kontinuierlich arbeitende Trocknungstrommel für Textilien.* (**F. P. 922 667** vom 21/2. 1946, ausg. 16/6. 1947.) DONLE. 8025

* **R. Botson**, *Entfernung von Pektin aus pflanzlichen Textilfasern.* Das Material wird mit einem Gemisch aus einem löslichen Oxyd oder Hydroxyd eines Metalls der 1. Gruppe des Period. Syst. u. einer organ. Verb. behandelt, die eine Alkyl-, Aryl-, Halogen-, Sulfohalogen- oder sulfonierte Aralkylgruppe enthält. Außerdem wird ein Schaum-, Netzmittel oder Emulgator zugesetzt. (**Belg. P. 475 010**, ausg. Sept. 1947.) KALIX. 8027

N. V. W. A. Scholten's Chemische Fabrieken (Erfinder: **Jan Lolkema** und **Willem Albertus van der Meer**), Holland, *Herstellung trockener, in kaltem Wasser löslicher Stärkepräparate*, bestehend aus in der Kälte quellender Stärke, einem Aminotriazin u. einem Aldehyd oder einer aldehydabgebenden Substanz. Die Gemische bilden mit kaltem W. Lsgg., die in Ggw. eines (sauren) Katalysators auf Trägerstoffen während der Trocknung wasserunlösl. Schichten bilden. Man verwendet solche Stärken, die in Anwesenheit abbauender Stoffe bereitet wurden u. mit W. völlig glatte, viscose u. von Krümeln freie Lsgg. bilden. Für diesen Abbau benützt man Alkalien u./oder Oxydationsmittel, Säuren usw. Die Stärke kann auch vollkommen oder partiell verätherт oder verestert sein. Anstatt Triazin u. Aldehyd kann man auch ihre Vorkondensate, z. B. Tri- oder Hexamethylolmelamin, zusetzen: die Rk. setzt erst ein, wenn das Gemisch in W. gelöst u. in Ggw. einer Säure erhitzt wird. — Z. B. erhitzt man 630 (Teile) Melamin am Rückfluß unter Rühren mit 1500 Formaldehydlsg. (30%ig.) bei p_H 7, bis eine mit dem gleichen Vol. W. verd. Probe einen Nd. gibt, dampft die Lsg. im Vakuum bei p_H 8 u. bei 50—60° ein, vermischt das zermahlene Prod. mit einer Stärke, die durch Behandlung eines Gemisches von 1000 Stärke u. 1000 Vol.-Teilen W. mit 10—100 H_2O_2-Lsg. (3%ig.) in alkal. Medium gewonnen wurde. — Weitere Beispiele. — *Appreturen, Schlichtemittel, Eindickungsmittel, Klebstoffe.* (**F. P. 927 057** vom 17/5. 1946, ausg. 20/10. 1947.) DONLE. 8031

Soc. Rhodiaceta, Frankreich, *Kräftige und schnelle Relustrage mattierter Textilien auf Grundlage von Celluloseestern, bes. Celluloseacetat.* Die absichtlich oder zufällig mattierte Ware wird stellenweise oder im Ganzen mit einer wss. Lsg. von *Chloral* oder seinem *Hydrat* (I) behandelt u. dann, vorzugsweise bei erhöhter Temp., getrocknet. — Z. B. wird ein Acetat-Viscose-Mischgewebe, das matte Stellen aufweist, mit einer Lsg. von 20 g I in 80 g W. getränkt u. dann getrocknet. Gleichmäßig glänzendes Aussehen. (**F. P. 923 141** vom 18/1. 1946, ausg. 27/6. 1947). DONLE. 8033

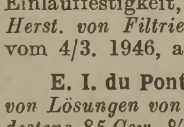
Émile Tauszig, Frankreich, *Hydrophobierung von Textilien* aus beliebigem Material (Cellulose, synthet. MM. usw.), dad. gek., daß man die Ware in der Kälte mit einem Bad behandelt, das $AlCl_3$ u. Spuren von Metallsalzen (bes. von Fe u. Cu) in Ggw. einer stabilisierend u. katalyt. wirkenden Puffersubstanz (NH_4-Salz einer schwachen organ. Säure, wie Essigsäure) enthält, u. anschließend bei 70—110° trocknet. (**F. P. 924 844** vom 14/3. 1946, ausg. 18/8. 1947.) DONLE. 8037

Léon-André Maris, Belgien, *Bleichen von Viscoseseide* durch Behandlung mit einem Chlorit, bes. $NaClO_2$, in einer Lsg., deren p_H durch eine starke Säure (H_2SO_4) auf 2—3 gestellt ist, oder mit Chlorwasser bei 10—100°; dann Nachbehandlung mit einer gesätt., wss. SO_2-Lösung. (**F. P. 923 017** vom 28/2. 1946, ausg. 25/6. 1947. Belg. Prior. 15/5. 1945.) DONLE. 8073

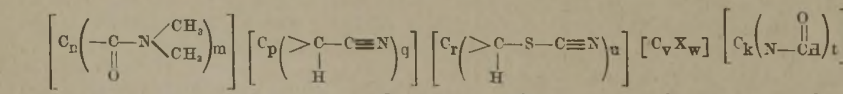
E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Behandlung von Kunstfasern.* Fasern aus fast völlig hydrolysierten Interpolymeren von *Äthylen* (I) u. *Vinylestern* von Mono-

carbonsäuren RCOOH (R ist ein H-Atom oder ein einwertiger KW-stoff-Rest; die Säuren sind frei von ungesätt. Bindungen zwischen acycl. C-Atomen u. jedes in α-Stellung zur Carboxylgruppe befindliche C-Atom ist an 1—3 C-Atome gebunden; das Mol.-Verhältnis von I zu Ester beträgt vor der Hydrolyse 1 : 1 bis 5 : 1; die Fasern wurden bei 80—100° in wss. Medium gereckt) werden in gespanntem Zustand mit einem wasserhaltigen Mittel 5—20 Min. bei 101—106° behandelt. Geeignete Ester sind *Vinylacetat* (II), *-formiat, -propionat, -butyrat, -stearat, -benzoat, -cyclohexanoat, -isobutyrat, -palmitat, -myristat, -toluat, -naphthoat* usw. Bevorzugt sind die Säuren $C_nH_{2n+1}COOH$ ($n = 1—3$). — Z. B. wird 1 Mol II mit 2,6 Mol I bei 1000 at u. 65° in Ggw. von wenig Benzoylperoxyd interpolymerisiert, das Prod. in Bzl.–Methanol mit überschüssiger NaOH hydrolysiert, gewaschen, getrocknet u. aus der Schmelze versponnen. Die Fasern werden durch Dehnung im Verhältnis 6 : 1 in W. von 98° orientiert, unter leichter Spannung aufgespult u. im Autoklaven 5 Min. mit Wasserdampf behandelt. — Verbesserung der Einlauffestigkeit, Anfärbbarkeit u. Dehnbarkeit. Die Prodd. eignen sich bes. für die *Herst. von Filtriergeweben, Scheidern in Akkumulatoren u. Zeltbahnen.* (**F. P. 923 336** vom 4/3. 1946, ausg. 3/7. 1947.) DONLE. 8081

E. I. du Pont de Nemour & Co. und **George Henry Latham**, V. St. A., *Herstellung von Lösungen von Polyacrylsäurenitril* (I) *oder seinen Co- oder Interpolymeren, die mindestens 85 Gew.-% Acrylsäurenitril enthalten, unter Verwendung von Dimethylcarbamylverbb.* der nebenstehenden, allg. Formel als Lösungsmittel. m ist gleich oder größer als 1 u. n hat einen solchen Wert, daß das Verhältnis $n/m \leqq 1,5$ (nur wenn $m = 1$, muß $n =$ Null sein). Die Die Verbb. sind keine Salze, können cycl. oder acycl. sein u. eine oder mehrere Äthylen- oder Acetylenbindungen enthalten. Die nicht zwischen C-Atomen befindlichen u. in obiger Formel nicht abgesätt. Valenzen sind durch H, Halogen, zweiwertigen S, Oxy-, Thiol-, Cyan-, Sulfocyan-, Sulfoxygruppen abgebunden; dabei überschreitet die Gesamtzahl der Halogen-, O-, S-, Oxy- oder Thiosubstituenten nicht den Wert m/2 u. die Gesamtzahl der Cyan-, Sulfocyan- u. Sulfoxygruppen nicht den Wert m. Von den ca. 55 aufgezählten Verbb. seien folgende genannt: *N.N.N'.N' - Tetramethyl - α - äthylmalonamid, N.N.N'.N' - Tetramethylglutar-, -succin-, -fumar-, -chlorfumar-, -citraconamid, N.N-Dimethylformamid* (II), *N.N.-N'.N'.N''.N'' - Hexamethyl-1.1.2-* oder *-1.1.4 - butantricarboxamid, N.N.N'.N'.N''.-N'',N'''.N''' - Octamethyldimalonamid, N.N.N'.N' - Tetramethyl - β - (N.N - dimethylcarbamylmethyl) - glutaramid, (N.N.N'.N'N''.N'-'2-Heptamethyl) - 1 - propen-1.3.3-tricarboxamid, N.N.N'.N' - Tetramethyltartronamid, Thiobis - (N.N.N'.N' - tetramethylmalonamid), N.N.N'.N'.N''.N'' - Hexamethyl-β-cyantricarballylamid.* — Z. B. zerkleinert man 100 (Teile) I vom Mol.-Gew. 60000 bis zu einer Teilchengröße von 20 Siebmaschen/inc, gibt bei 0° 300 II zu, rührt 1 Min. u. erwärmt dann innerhalb 1 Stde. auf 60°. Klare, viscose Lsg., die bei 130° eine Viscosität von 190 P erreicht. Die Lsgg. können auf *Folien* u. vor allem sowohl im Naß- wie im Trockenspinnverf., auf *Kunstfasern* verarbeitet werden. — Weitere Beispiele, Zeichnungen von Spinnvorrichtungen. (**F. P. 926 73***I* vom 9/5. 1946, ausg. 9/10. 1947. A. Priorr. 17/6. 1942 u. 4/11. 1944.) DONLE. 8081



E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Herstellung von Lösungen von Polyacrylsäurenitril* (I) *oder seinen Co- oder Interpolymeren, die mindestens 85 Gew.-% Acrylsäurenitril enthalten*, unter Verwendung von Lösungsmitteln der allg. Formel



in der X für eine der Gruppen $>CH-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-O-$, $>CH-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-O-$, $>CH-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-$ oder $>CH-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-$ steht,

deren freie, an der O u. S enthaltenden Gruppierung stehende Valenz an ein C-Atom gebunden ist; t ist eine ganze Zahl, m, q, u u. w sind ganze Zahlen oder Null ($m + q + u + w + t \geqq 2$), n, p, r, v u. k sind gleichfalls ganze Zahlen oder Null ($k/t \leqq 3$; $v/w \leqq 2$; $r/u \leqq 0,5$; $p/q \leqq 1,5$; $n/m \leqq 1,5$). Die Verbb. sind keine Salze, können cycl. oder acycl. sein u. eine oder mehrere Äthylen- oder Acetylenbindungen enthalten. Die nicht zwischen C-Atomen befindlichen u. in obiger Formel nicht abgesätt. Valenzen sind durch H, Halogen, O, zweiwertigen S, Oxy-, Thiol-, Cyan-, Sulfocyan-, Sulfoxydgruppen abgebunden; dabei überschreitet die Gesamtzahl der Halogen-, O-, Oxy- oder Thiolsubstituenten nicht die Hälfte der Summe $m + q + u + w + t$ u. die Zahl der Cyan-,

Sulfocyan- u. Sulfoxydgruppen nicht diese Summe. Von den ca. 100 aufgezählten Verbb. seien folgende genannt: *N-(β-Cyanäthyl)-N-methylformamid* (II), *N.N-Bis-(cyanmethyl)-*, *N.N-Bis-(β-cyanäthyl)-*, *N-(β-Cyanäthyl)-N-(β-isopropylsulfonyläthyl)-*, *N-(β-Cyanäthyl)-N-(β-n.-propylsulfinyläthyl)-N-*. *(β-Cyanäthyl)-N-[β-(β'-sulfocyanäthylthio)-äthyl]-*, *N.N-Bis-(β-äthylsulfinyläthyl)-formamid*, *1.4-Bis-[β-(N-formyl-N-methyl)-aminoäthylsulfinyl]-butan*, *N.N-Bis-[β-(N.N'-dimethylcarbamyl)-äthyl]-formamid*, *Methylester von N-(β-Cyanäthyl)-N-[β-(β'-sulfoäthylsulfinyl)-äthyl]-formamid*, *N.N'-Dimethyl-N.N'-diformyläthylendiamin*, *-trimethylendiamin*, *-tetramethylendiamin*, *δ-(N-Methyl-N-formylamino)-valeronitril*, *N.N'-Diformylpiperazin*. — Die bei n. Temp. haltbaren Lösungen können auf Folien, Schläuche usw. u. vor allem, sowohl im Naß- wie im Trockenspinnverf., auf *Kunstfasern* verarbeitet werden. — Z. B. zerkleinert man 15 (Teile) I (Mol.-Gew. 120 000) bis zur Teilchengröße 0,075 mm, mischt sie mit 85 II u. erhitzt das Gemisch 15 Minuten auf 150°. Viscose, klare Lsg., die zu durchscheinenden, klaren Filmen gegossen werden kann. — Weitere Beispiele, Zeichnungen von Spinnvorrichtungen. (**F. P. 926 740** vom 9/5. 1946, ausg. 9/10. 1947.) DONLE. 8081

Carbide & Carbon Chemicals Corp., V. St. A., *Herstellung neuer, acetonlöslicher Copolymerer aus Vinylchlorid* (I) *und Acrylsäurenitril* (II), die 45—80 Gew.-% I enthalten, durch Emulsionspolymerisation bei 30—60° in Ggw. eines Katalysators, dad. gek., daß das Mengenverhältnis von I:II während der Gesamtdauer der Polymerisation annähernd konstant gehalten wird. Da sich II wesentlich rascher copolymerisiert als I, muß die Differenz der Geschwindigkeiten laufend korrigiert werden. Z. B. dest. man I kontinuierlich ab u. gibt mit der gleichen Menge I verd. II zu. Das Verhältnis von I : II soll im Reaktionsgefäß 5,06 : 1 bis 49 : 1 betragen. — Z. B. führt man in einen Rührautoklaven, der eine Lsg. von 1 (Teil) K-Persulfat u. 1 Di-(2-äthylhexyl)-sulfobernsteinsäure-Na in 300 W. enthält, unter Druck ein fl. Gemisch von 92 I u. 8 II ein, rührt bei 40° u. 5,25—5,3 kg/cm² Druck, gibt nach einer Anlaufzeit von 3 Stdn. alle Viertelstdn. 1,43 II (insgesamt 19 mal) zu. Das anfallende Polymerisat enthält ca. 60,5% I u. gibt klare, filtrierbare Lsgg., die zu *Fasern* versponnen oder auf *Filme* verarbeitet werden können. — Weitere Beispiele mit verschied. Varianten. (**F. P. 926 819** vom 13/5. 1946, ausg. 13/10. 1947.) DONLE. 8081

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Kontinuierliches Schmelzen organischer, verspinnbarer Massen, wie Polyamide*. Die Beschickung der Schmelzzone mit dem zerkleinerten Material erfolgt durch eine Zwischenzone, die derart isoliert ist, daß das Material bis zu dem Augenblick, in dem es mit der Schmelzoberfläche (Rost) direkt in Berührung kommt, auf einer unterhalb seines F. liegenden Temp. gehalten wird. Auf diese Weise wird eine Pfropfenbldg. u. Verstopfung vermieden. — Vorrichtung. (**F. P. 924 526** vom 27/3. 1946, ausg. 7/8. 1947.) DONLE. 8081

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Kontinuierliche Fabrikation und Verspinnung von Polyamiden*. Das fl. Ausgangsgemisch, z. B. eine 53%ig. Lsg. von *adipinsaurem Hexamethylendiamin* in W., das 1,5 Mol-% Essigsäure enthält, wird kontinuierlich bei Polymerisationstemp. u. einem für die Flüssighaltung ausreichenden Druck mit einer solchen Geschwindigkeit durch eine Reaktionszone geführt, daß der größere Teil der M. sich polymerisiert; dann leitet man die M. durch eine weitere Zone, in der solche Temp.- u. Druckbedingungen herrschen, daß die Polymerisation fortgesetzt u. flüchtige Bestandteile freigesetzt werden, u. befördert das geschmolzene Polymerisat durch eine Förderschnecke zu einer Spinnvorrichtung. Die Reaktionszonen können serpentinenförmig gestaltet u. in einem gemeinsamen Bad, z. B. geschmolzenem Alkalinitrat von 285°, untergebracht sein. Der Druck beträgt in der 1. Zone z. B. 82 kg/cm², in der 2. Zone 21 u. in der Transportschnecke ca. 0—0,035. Zwischen den beiden Reaktionszonen liegt eine Entspannungsvorrichtung. — Zeichnungen. (**F. P. 922 945** vom 26/2. 1946, ausg. 23/6. 1947.) DONLE. 8081

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Ja. F. Golubew, *Graphische Berechnung der Feuchtigkeit nach dem Endgewicht der Torfprobe bei der Trocknung*. Auf Grund der Beziehung, daß das Gewicht P des *Torfes* eine Funktion der Feuchtigkeit W ist, wurde ein Nomogramm für die Best. der Feuchtigkeit des Torfes nach dem Endgewicht der Torfprobe konstruiert. Mit abnehmender Feuchtigkeit nimmt auch das Gewicht ab u. umgekehrt. Das Gewicht der Trockensubstanz in der zu bestimmenden Einwaage ist konstant. (Торфяная Промышленность [Torfindustrie] **24**. Nr. 12. 24—25. Dez. 1947.) TROFIMOW. 8122

I. A. Chrisman und **A. Ss. Bykowski**, *Über einige Gesetzmäßigkeiten, die bei der Untersuchung der Kohlen beobachtet wurden, und ihre praktische Bedeutung*. Untersucht wurde auf Grund zahlreicher Analysen von Braunkohlen aus verschied. Lagerstätten

Baschkiriens die funktionelle Abhängigkeit des Heizwertes von der brennbaren Masse. — Die mit den entsprechenden Analysenwerten konstruierten graph. Darstellungen zeigen, daß diese Abhängigkeit in allen Fällen linearen Charakter hat. Alle Werte liegen in einer Flucht zwischen den Achsen, auf denen Heizwert u. brennbare M. in % markiert sind, so daß sich eine charakterist. Mittellinie für jede Lagerstätte ergibt. Auf einer zweiten Darst. sind die charakterist. Linien aller Braunkohlenlagerstätten Baschkiriens vereinigt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 347—50. 1947.) Pinkow. 8124

Je. A. Galilejewa, *Die Zähigkeit von Kesselschlacken.* Es wurden für 30 synthet. Gemische aus Al_2O_3, SiO_2, CaO u. Fe_2O_3 im Bereich von 1200—1500° Erweichungstemp., Fließtemp. (Viscosität unter 100 Poisen) u. die Viscosität bestimmt. Die Gemische stellen 7 Gruppen dar mit 60% SiO_2 + 5% CaO, 50% SiO_2 + 5% CaO, 50% SiO_2 + 10% CaO, 50% SiO_2 + 15% CaO, 40% SiO_2 + 10% CaO, 40% SiO_2 + 15% CaO u. 40% SiO_2 + 20% CaO, dazu jeweils 35% Al_2O_3, das teilweise bis zu 20% durch Fe_2O_3 ersetzt war. Kein Zerfließen konnte beobachtet werden bei allen Proben die 60% SiO_2 bzw. 35% Al_2O_3 enthielten. In allen Gruppen wuchs die Temp. des beginnenden Herausfließens mit fallendem Geh. an Al_2O_3. Aus dem Viscositäts-Analysen-Diagramm ist abzulesen, daß bei 1500° alle Gemische mit 60% SiO_2 u. die mit 50% SiO_2 u. 35% Al_2O_3 nicht hinreichend fließen, um techn. als fl. Schlacke abgezogen werden zu können. Bei 1450° fließen nur die mit 25 u. 20% Al_2O_3 u. bei 1350° nur die mit 20% Al_2O_3 u. bei 1300° ist kein ausreichendes Fließen vorhanden, wenn sie 5% CaO enthalten. Bei 10% CaO erweitern sich die Fließbereiche etwas, dann werden bereits oberhalb 1250° die ersten brauchbaren Schmelzen erhalten. Anschließend werden die Zuss. der Aschen einiger russ. Kohlen mitgeteilt u. ihre Schmelzeigg. auf Grund obiger Ergebnisse diskutiert. (Известия Всесоюзного Теплотехнического Института Имени Феликса Дзержинского [Ber. allruss. wärmetechn. Inst. Felix Dsershinski] 16. Nr. 4. 21—28. April 1947. Heiz-Labor.) J. Schmidt. 8126

Ju. L. Marschak, *Die Untersuchung des Auffangens der flüssigen Schlacke in der Versuchsheizkammer.* In einem Versuchsofen mit von oben nach unten brennender Kohlenstaubflamme u. einer waagerechten mit geschmolzener Schlacke teilweise gefüllten Abscheidewanne für die fl. Schlacke werden an 3 Proben russ. Brennstoffe (Tscheljablinski*kohle*, Donez*magerkohle* u. Sabjelski*schiefer*) die Bedingungen für die Schlackenabscheidung näher untersucht. Der Wirkungsgrad der Abscheidung war beim Schiefer am besten, bei Donezkohle am geringsten, betrug jedoch auch hier bei ungünstigen Verhältnissen noch etwa 76%. Die Schlackenabscheidung steigt mit steigender Gasgeschwindigkeit. Ferner soll der Abstand zwischen Mündung der Brennkammer u. der Oberfläche der fl. Schlacke klein sein. Es werden Folgerungen für den zweckmäßigen Bau derartiger Feuerungsanlagen gezogen. (Известия Всесоюзного Теплотехнического Института Имени Феликса Дзержинского [Ber. allruss. wärmetechn. Inst. Felix Dsershinski]. 16. Nr. 3. 18—26. März 1947. Heiz-Labor.) J. Schmidt. 8128

N. P. Tschishewski, *Das Problem der Brennstoffgrundlage der Metallurgie der UdSSR und neue technologische Verkokungsverfahren.* Die erfolgreiche Lösung der Aufgabe der Stärkung der Brennstoffgrundlage der Metallurgie wird in der Durcharbeitung der Theorie der Umwandlung der Kohle in Koks gesehen. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1947. 1323—27. Okt.) Förster. 8142

Je. M. Taitz und **W. K. Letowa,** *Die Schätzung der mechanischen Festigkeit des Kokses nach Laboratoriumsproben.* Die plastometr. *Koks*reguli werden nach Ssyssкow u. Ssaposhnikow auf ihre mechan. Festigkeit untersucht, indem sie auf 9—13 mm zerkleinert mit einem aus 1 m Höhe einmal oder wiederholt herabfallenden Gewicht bearbeitet werden. Es folgt eine Analyse des Zerkleinerungsgrades durch Siebe. Betrachtungen über Mikrospaltenbldg. u. zweierlei Arten Backfähigkeit (agglomerierende u. agglutinierende Eigg.) der Kohle sowie deren Geh. an flüchtigen Stoffen bilden den Abschluß. Tabellar. werden Analysendaten verschied. Kohlenproben gebracht. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1197—1201. Okt. 1947. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. Wilpert. 8144

K. I. Ssyssкow, *Verfahren zur Bestimmung der (mechanischen) Festigkeit von Stückgut.* Das *Koks*gut wird zerkleinert u. durch ein Sieb von 25 mm abgesiebt; das erhaltene Material 0—25 mm wird mittels 5-mm-Sieb vom Feinheitsgrad 0—5 befreit u. die Klasse 5—25 mm im einfachen App. bearbeitet: ein Stahl- oder Fe-Gefäß auf Unterlage nimmt die Probe auf, darüber befindet sich ein senkrecht aufzustellendes Rohr. Nach 3maligem Herabfallen wird die Einwaage (25 g) mit 1-, 3-, 5-, 25-mm-Sieben

sortiert. Die Oberfläche der Stücke wird nach der Formel berechnet: $S = \sum \frac{6a}{\gamma_k d}$ qcm, wobei a den Ertrag, d den mittleren Durchmesser der entsprechenden Klasse bei der Siebanalyse bedeutet, γ_k das scheinbare spezif. Gewicht. Für Koks ist $\gamma_k \approx 1$, die mittleren Durchmesser nach dem Mörserschlag 15 — 4 — 2 — 0,5 mm, daher, $S \approx 4a_1 + 15a_2 + 30a_3 + 120a_4$ qcm, wo a_1—a_4 die Ausbeuten in den Sieben 25 . . . 1 mm sind. — Die Verss. zeigten, daß die Reguli des plastometr. App. weniger fest sind als der metallurg. Koks (im Beispiel 690: 882). (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 1202—05. Okt. 1947. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. Wilpert. 8144

N. I. Bujanowski, *Versuch einer Beschleunigung des Tiefbohrens im Betrieb Tuimasanepht.* Mit einem neuen Bohrverf. für *Erdöl*bohrungen, genannt Turbobohrung, wurde in Devon eine Bohrgeschwindigkeit von 500 m Gestänge im Monat erzielt. Das Verf. ist dem Rotarybohrverf. überlegen u. soll weiter bis auf eine Monatsleistung von 700 m Gestänge gesteigert werden. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] **25**. Nr. 11. 10—17. Nov. 1947.) J. Schmidt. 8190

A. A. Trofimuk, *Randflutung im Gebiet von Tuimas.* Die Erdölvorkk. von Tuimas gehören zu den größten in der UdSSR. Durch Einführen des Flutungsverf. wird die Erdölausbeute um mehrere Millionen t erhöht. Das W. wird durch Injektionsbohrungen eingeführt. Durch den dabei erzeugten hohen Druck wird das Erdöl zusammen mit W. zu den Bohrlöchern vorgetrieben. Das zum Fluten verwendete W. muß mechan., chem. u. bakteriolog. gereinigt sein. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] **25**. Nr. 4. 13—19. April 1947. Ufa.) Trofimow. 8190

A. A. Warow, *Zur Frage der Wasseraufbereitung für die Randflutung im Tuimas-Gebiet.* Bezugnehmend auf die Arbeit von Loginow u. Marakajew (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] **25**. [1947.] 2) wird hingewiesen auf die Korrosionsgefahr durch Ansäuern des W. vor Hineinpumpen in die zu flutende Schicht. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] **25**. Nr. 10. 34—35. Okt. 1947.) Trofimow. 8190

N. A. Butkow und **D. N. Lewtschenko**, *Neue Wege der Aufarbeitung des Devon-Petroleums.* Devon-*Erdöle* liefern hochwertige Öle. Durch therm. Cracken des Masuts u. katalyt. Cracken der über 350° sd. Anteile u. durch Mischen der Crackprodd. mit den Prodd. der direkten Dest. kann das Rohöl bis zu 70% auf Bzn. u. Gasöl verarbeitet werden. Die Ausbeuten bezogen auf Erdöl beim katalyt. Cracken betrugen: Bzn. bis 200° = 35,6%; Petroleum von 200—300° = 31,2%, Gasöl von 300—350° = 14%, Koks auf dem Katalysator 3,7%, Gas u. Verluste 15,5%. Das Gas hat annähernd die gleiche Zus. wie beim dampfförmigen Cracken u. enthält ca. 9% Butylene. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] **25**. Nr. 4. 46—50. April 1947.) Trofimow. 8196

Ju. L. Chmelnitzki, A. I. Doladugin, A. W. Gussewa und **M. W. Kropatschewa**, *Die katalytische Alkylierung des Benzols.* Es wurde die zwischen 79—81° sd. *Benzolfraktion* des Naphthabenzols mit der Butan-*Butylenfraktion* des Crackgases über einem Katalysator — Phosphorsäure auf Kieselgur — bei Tempp. von 180—240° u. Drucken von 15—30 atü alkyliert. Die Ausbeute von Monoalkylbenzol ist in diesem Fall niedriger als bei der Alkylierung von Bzl. mit Propylen (135% bezogen auf Butylen gegenüber 179%, oder 57% der Theorie gegenüber 63%). Das Alkylat enthält Polymerisationsprodd., JZ. 13—36. Temp.- u. Druckerhöhung bewirken eine Abnahme der JZ. Es ist zweckmäßig, den Prozeß stufenweise durchzuführen, wodurch die Polymerisation von Butylen auf ein Mindestmaß herabgesetzt werden kann. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] **25**. Nr. 5. 42—47. Mai 1947.) Trofimow. 8202

M. D. Tilitschejew und **Ju. M. Katschmartschik**, *Eichungs-Cetan.* (*Die Eigenschaften von Eichungs-Cetan und die Abtrennung von reinem n-Hexadecan aus ihm.*) Techn. „Eichungs-*Cetan*" ($D.^{20}_4 = 0{,}7740$; E. 17,2°, $n_D^{20} = 1{,}4350$; Anilinpunkt 94,9°; JZ. 0) stimmt nach Verss. der Vff. prakt. mit techn. Cetan überein. Hieraus konnte durch fraktionierte Dest. kein reines *n-Hexadecan* (I) erhalten werden. Nach Löslichkeitsbestimmungen von I in Dichloräthan, Chlf., 2-Octanol, Isobutanol, Aceton + Bzl. bei —39° bis + 15° wurde reines I durch fraktionierte Krystallisation hergestellt. Durch dreimalige Kristallisation aus Dichloräthan oder einem Gemisch von Bzl. + Aceton (1:1) mit nachfolgender fraktionierter Dest. (Kolonne mit 18 Böden) wurden 59% I (99,88%ig.) erhalten. Eine 8stufige fraktionierte Kristallisation dieses Prod. (6 mal Dichloräthan 2 mal Toluol-Aceton-Gemisch) ergab 36,6% 100%ig. I u. dazu 12,7% 99,9%ig. I, $D.^{20}_4 = 0{,}7735$, Anilinpunkt 95,2°. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] **25**. Nr. 1. 45—50. 1947.) J. Schmidt. 8206

M. D. Tilitschejew und **Ju. M. Katschmartschik**, *Eichungs-Cetan, (Die Eigenschaften von Eichungs-Cetan und die Abtrennung von reinem n-Hexadecan aus ihm).* (Vgl. vorst. Ref.) Um die Nebenstoffe aus dem Eichungs-*Cetan* (I) abzutrennen, wurden 1650 g in 3250 ccm *Dichloräthan* (II) bei —5° gelöst. Das gelöste *n-Hexadecan* (III) wird abgetrennt u. der Rückstand (150 g) nochmals mit 300 ccm II bei —20° behandelt. Man erhält dann 54 g Rückstand, der ohne Kristallisation bei —30° fest wird. Nach der Löslichkeit von III in II bei —20° kann es im Rückstand zu höchstens 0,2% enthalten sein. Dieser (Anilinpunkt bei 88°) besteht aus 85% verzweigten Paraffin-KW-stoffen u. 15% monocycl. KW-stoffen. Die Nebenstoffe (etwa 6,1% von I) können also dessen Anilinpunkt (reines III 95,2°) nicht merklich beeinflussen. Der E. von I ist fast gradlinig proportional dem Geh. an Nebenstoffen, so daß aus dem E. (0% Nebenstoffe 18,145°, 50% Nebenstoffe 9,6°) auf den Geh. an Nebenstoffen geschlossen werden kann. (Нефтяное Хозяйство [Petrol.-Wirtsch.] **25.** Nr. 7. 47—51. Juli 1947.)
J. SCHMIDT. 8206

A.-André Thomas, *Monoäthanolaminmolybdat als Reagens auf o-Diphenole.* Bei der Prüfung der Holzteeröle auf o-Diphenole hat $FeCl_3$ den Nachteil, daß es ebenfalls mit Enolen eine Rotfärbung gibt. Bei der Suche nach einem unterscheidenden Reagens wurde MoO_3 gewählt, das aber nach bekannten Vorschriften in wss. Lsg. gebraucht wird. Da eine solche für die Prüfung der Öle nicht in Betracht kommt, wurde ein Reagens zusammengestellt, das ebenso in alkohol. wie in wss. Lsg. angewandt werden kann: 2,88 g MoO_3 + 1,30 g Äthanolamin (I) werden in 9 g warmem W. gelöst, 35 ccm A. u. dann 5 g I hinzugefügt u. mit W. auf 50 ccm aufgefüllt. Mit 0,5 ccm von diesem Reagens prüft man 0,5—1 ccm Öl, das mit 9 ccm 90%ig. A. verd. ist. Die Empfindlichkeit beträgt 0,3 mg im ccm. Die Rotfärbung kann durch Vgl. mit einer mit Brenzcatechin erzeugten Färbung zur colorimetr. Best. des Diphenolgeh. dienen. Eine Tabelle zeigt, daß die Rk. weitgehend spezif. ist; nur Chinon gibt auch mit I allein eine Rotfärbung. Diese bleibt beim Ansäuern bestehen, während die durch o-Diphenole erzeugte verschwindet. (Chim. analytique [4] **29.** 15—16. Jan. 1947. Labor. des Goudrons du Centre National de la Recherche Scientifique.) METZENER. 8248

Maurice Accaries, *Bestimmung des Ammoniaks im Gas.* An Stelle der üblichen Methoden wird Absorption aus 100 Liter Gas innerhalb einer Stde. mit verd. Schwefelsäure empfohlen, die 10 cm^3 n/20 Säure entspricht. Die überschüssige Säure wird nach der Absorption mit n/20 Sodalsg. u. Methylrot als Indicator titriert. (J. Usines Gaz **71.** 41—44. 15/3. 1947.) F. SCHUSTER. 8250

N. F. Alexejew, *Verfahren zur Bestimmung der Dienkohlenwasserstoffe im Koksgas.* An die gasanalyt. App. von KOROTKOW werden eine Hg-Pumpe u. 2 Absorber angeschlossen u. mit dieser neuen Konstruktion erst eine Anreicherung an Dienen vorgenommen vor ihrer analyt. Absorption. Das Koksgas, 10%, wird in 10 Min. durch Absorber I hindurchgeleitet, der mit 15 g aktivierter Kohle gefüllt u. mit Eiswassermischung gekühlt ist. Dann wird er in ein heißes Luftbad (Eisenbecher, Cu-Späne) auf 250° erwärmt u. die absorbierten Diene in den Absorber II gefüllt (mit 0,5 g akt. Kohle, eisgekühlt). Der Rest der im Absorber I zurückgehaltenen Gase wird nochmals in den mit fl. Luft gekühlten Absorber II übergeführt. Vorsichtig wird dann Absorber II auf 0° erwärmt, die Gase in die Meßbürette übergeführt, der Gasrest mit der Hg-Pumpe nachgepumpt. Nach Messung des Gasvol. in der Bürette werden die Diene im Absorptionsgefäß mit Maleinanhydrid absorbiert u. die Analyse berechnet. — Probeanalysen an künstlichen Gasmischungen ergaben nur in 2 Fällen von 20 Analysen über 10% Fehler. Das wirkliche Koksgas enthält noch H_2S, NO, NH_3, Bzl. u. W. Der durch Bzl. verursachte Fehler läßt sich berechnen, NO ist nur in sehr geringen Mengen vorhanden. Wesentlich ist die vorhergehende Entfernung des NH_3 u. bes. des H_2S für das Gelingen der Analyse, deren Dauer bei 2 Bestimmungen 2—2,5 Stdn. beträgt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13.** 1351—58. Nov. 1947. Kemerowsk, Stickstoffdüngerfabrik, Zentrallabor.) v. WILPERT. 8250

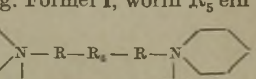
I. A. Korschunow und **M. K. Schtschennikowa**, *Die polarographische Bestimmung von Metallen in gebrauchten Schmierölen.* Vff. geben ein Verf. zur Verwendung der polarographischen Meth. zur Best. kleiner Konzz. von *Cu*, *Sn*, *Pb*, *Fe* u. *Cr* in gebrauchten Ölen von Verbrennungskraftmotoren an. Das Verf. gestattet, in geringen Ölmengen die Konz. der Metalle mit zulässiger Genauigkeit zu bestimmen. Die Analysendauer läßt sich im Vgl. mit der chem. Meth. von 10—12 Stdn. auf 5—6 Stdn. abkürzen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13.** 682—86. Juni 1947. Gorki, Staatsuniv., Chemie-Inst.) HOCHSTEIN. 8258

Imperial Chemical Industries Ltd., **Michael Henry Miller Arnold**, **David Reginald Pryde** und **Ronald James Morley**, England, *Erzeugung von CO und von CO-haltigen*

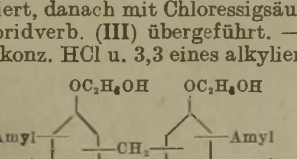
Gasgemischen in kontinuierlichem Verfahren. Kohlehaltiges Material wird in einem Behälter durch partielle Verbrennung mit O_2 oder O_2-haltigem Gas zum Glühen gebracht („Blasstadium") u. das glühende Material in einen anderen Behälter übergeführt, in dem CO_2 oder Wasserdampf oder ein sie einschließendes Gasgemisch durch die M. geleitet wird („Fabrikationsstadium"). Der Transport der M. von einem zum anderen Behälter wird dadurch erreicht, daß sie in stark zerkleinertem, am besten pulverförmigen Zustand verwendet u. durch ziemlich hohe Gasströmungsgeschwindigkeiten fluidifiziert wird. Auch die dem Verf. vorangehende Verkokung kann nach der Fluidifikationsmeth. geschehen. Dies führt zu einem Dreistufenverf., das sich jedoch wieder zu einem Zweistufenverf. vereinfacht, wenn Verkokung u. Blasstadium kombiniert werden. Ein Teil des festen Materials, das aus dem Fabrikationsstadium austritt, wird in das Blasstadium zurückgeleitet. In der Verkokungsstufe wird der Fuidifikationszustand durch wieder zugeführte Verkokungsgase aufrechterhalten. — Beispiele, Vorrichtungen. (**F. P. 920 163** vom 3/12. 1945, ausg. 31/3. 1947. E. Priorr. 2/6. 1944 u. 1/6. 1945.) DONLE. 8151

Comp. de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges & Camargue Paris, übert. von: **Honoré Jean Thibon,** Gardanne, Frankreich, *Aktivieren des Rotschlamms aus dem Bayerverfahren.* Um den bei der Herst. von $Al(OH)_3$ nach dem BAYERverf. anfallenden Fe-Schlamm als Entschwefelungsmittel für Gase verwendbar zu machen, mischt man ihn gut mit so viel NaOH, daß 25—30% mehr Na_2O im Trockenprod. enthalten sind, als der Formel $Fe_2O_3 \cdot Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O$ entspricht, u. trocknet ihn bei 200—600°. Das Trockenprod. wird etwas zerkleinert, mit W. NaOH-frei gewaschen, etwas getrocknet, mit feuchtem Torf zu einer homogenen Paste verarbeitet u. an der Luft oder im Trockenofen getrocknet. Nach Gebrauch als *Entschwefelungsmittel für Gase* kann das Prod. leicht regeneriert werden, indem man den S durch ein Lösungsm. entfernt, so daß die Teilchen nicht zerfallen. (**A. P. 2 432 071** vom 10/4. 1945, ausg. 2/12. 1947.) KALIX. 8173

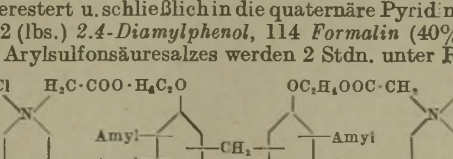
Petrolite Corp., Ltd., Wilmington, Del., übert. von: **Melvin De Groote,** University City, und **Bernhard Keiser,** Webster Groves, Mo., V. St. A., *Brechen von Petroleumemulsionen* vom W. in-Öl-Typ durch Zusatz von Verbb. der allg. Formel **I**, worin R_5 ein Methylenrest oder ein substituierter Methylenrest ist. R ist der Rest, welcher durch Entfernung eines α–H–Atoms aus dem Säurerest eines niedermol. Carbonsäureesters eines Phenoxyalkanols von der Formel $R_1O(R_2O)_n H$ erhalten wird. R_1 ist ein substituierter monocycl. Phenolrest, welcher in 2-, 4- u. 6-Stellung mit drei reaktionsfähigen Substituenten besetzt ist, von denen zwei mit Alkylseitenketten substituiert sind, von denen eine 3—8 C-Atome enthält. R_2O ist ein Alkylenoxydrest mit 2—4 C-Atomen, welcher sich z. B. herleitet von Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Butylenoxyd, Glycid u. Methylglycid. n ist 1—3, kann aber auch bis 6 betragen. — Zur Herst. der Verbb. geht man aus von 2 Mol der Phenolverbb. u. kondensiert diese mit einem Mol Formaldehyd oder eines anderen reaktionsfähigen Aldehyds unter Gewinnung eines substituierten Diphenylolmethans oder substituierten Methans von der allg. Formel **II.** Hierfür geeignete



I

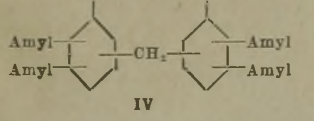


II

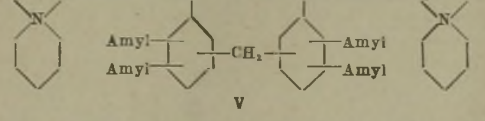


III

Phenole sind z. B. 2,4-Diamylphenol oder p-tert. Butyl-o-kresol, ferner (*1-Methylbutyl*)-*o-kresol* u. (*1-Äthylpropyl*)-*o-kresol.* Die Verb. **II** wird mit 2 Mol *Äthylenoxyd* oxalkyliert, danach mit Chloressigsäure verestert u. schließlich in die quaternäre Pyridiniumchloridverb. (III) übergeführt. — 702 (lbs.) *2,4-Diamylphenol,* 114 *Formalin* (40%ig.), 3,3 konz. HCl u. 3,3 eines alkylierten Arylsulfonsäuresalzes werden 2 Stdn. unter Rück-



IV

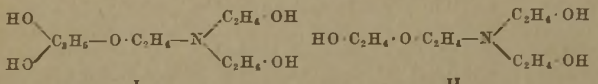


V

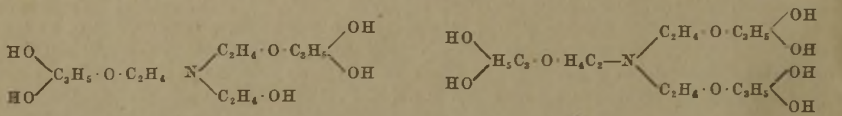
fluß auf etwa 105° erhitzt. Danach wird weitere 2 Stdn. auf 150—160° erhitzt. Dabei entsteht das *Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodukt.* Davon wird 1 lbs. mit 2 lb.

Äthylenoxyd in Ggw. von 1% Na-Methylat $2^1/_2$—4 Stdn. bei 125° unter Druck erhitzt. Die entstehende Verb. hat die Formel **IV**. Hiervon wird 1 lb. mit 2 Mol *Chloressigsäure* in Ggw. von Xylol bei etwa 155—225° innerhalb 3—10 Stdn. umgesetzt. Man erhält den *Diester* in Form einer dunkelgefärbten viscosen Flüssigkeit — 1 lb. des *Esters* wird mit 4—6 lbs. *Pyridin* 4—20 Stdn. oberhalb 115° erhitzt, bis die Rk. vollständig ist. Das entstandene *Dipyridiniumhalogenid* hat die Formel **V**. Das Entemulgierungsmittel enthält z. B. 60(%) des Prod. **V**, 30 Xylol u. 10 Methylalkohol. (**A. P. 2 429 997** vom 2/4. 1945, ausg. 4/11. 1947.) F. M. Müller. 8191

Petrolite Corp., Ltd., Wilmington, Del., übert. von: **Melvin De Groote**, University City, und **Bernhard Keiser**, Webster Groves, Mo., V. St. A., *Brechen von Petroleumemulsionen* vom W.-in-Öl-Typ durch Zusatz eines Entemulgiermittels in Form eines *bas. Aminoalkoholesters*, welcher sich von einem oxyalkylierten, oberflächenaktiven, hitzepolymerisierten Aminoalkohol herleitet. Der hierfür verwendete monomere Aminoalkohol hat die allg. Formel $[HOR\cdot(OR)_m]_1—N—[R_1]_{n'}$, worin OR ein Alkylenoxydrest mit nicht mehr als 4 C-Atomen ist; R_1 ist H oder ein Alkylrest mit nicht mehr als 6 C-Atomen. m ist 0 bis 3; n = 2 oder 3; n′ = 0 bis 1 unter der Voraussetzung, daß n + n′ = 3 ist. — Solche Verbb. sind z. B. **I-V**. — *Triäthanolamin* wird nach Zusatz von 1% NaOH

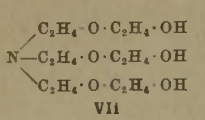


I II III

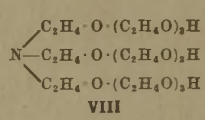


IV V

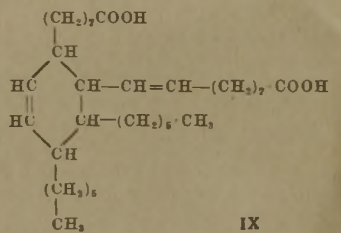
3 Stdn. bei 245—260° erhitzt. Dabei wird ständig gerührt. Es bildet sich das dimere Produkt. Wenn noch weitere $1^1/_2$ Stdn. erhitzt wird, dann bildet sich ein polymeres Prod. mit 4—5 N-Atomen (**VI**). Wird die Erhitzungstemp. noch um 10° gesteigert u. noch länger erhitzt, dann entsteht ein stark oberflächenaktives Polymerisationsprod., welches in 0,1—1%ig. Lsg. eine stark schäumende Lsg. gibt. — Ebenso läßt sich auch ein Polyäthanolamin von der Formel **VII** u. **VIII** polymerisieren. — 1 lb. des Polymerprod. **VI** wird mit 3 lbs. Äthylenoxyd bei einem Maximaldruck von etwa 100 lb. u. bei etwa 125° umgesetzt. Dabei entsteht ein oxyalkyliertes polymerisiertes Hydroxylamin. Dieses wird



VII



VIII



IX

mit der äquimol. Menge einer dimeren Sojafettsäure von der Formel **IX** verestert. Andere zur Esterbldg. geeignete Polyenfettsäuren sind bes. Octadecadien- u. Octadecatrienfettsäuren, welche z. B. aus Perillaöl, Leinöl u. a. trocknenden Ölen erhalten werden, sowie α- u. β-Oleostearinsäure aus Tungöl. (**A. P. 2 429 998** vom 2/4. 1945, ausg. 4/11. 1947.) F. M. Müller. 8191

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Filtervorrichtung zur Abtrennung der festen Paraffinwachse*, welche aus Petroleumöfen ausgeschieden wurden, bestehend aus einem mehrzelligen Dreh- u. Trommelfilter mit Filtertuch u. Drahtsiebunterlage. — Zeichnung. (**F. P. 919 847** vom 8/1. 1946, ausg. 19/3. 1947.) F. M. Müller. 8193

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Raffinieren von Mineralölen*. Das Öl wird mit einem verflüssigten KW-stoff, z. B. *Propan*, verd. u. dann entparaffiniert u. entasphaltiert. Danach wird das Öl mit 80—100%ig. H_2SO_4 raffiniert. Der dabei entstehende Säureschlamm wird abgetrennt, mit zusätzlichem fl. Propan auf 0,5—2 Vol. Lösungsm. auf 1 Vol. Säureschlamm verd. u. dabei das im Schlamm enthaltene Öl von dem Lösungsm. aufgenommen. — 2 Blatt Zeichnungen. (**F. P. 919 885** vom 9/1. 1946, ausg. 20/3. 1947.) F. M. Müller. 8195