

Chemisches Zentralblatt

1948

Nr. 1

Ergänzungsband

Geschichte. Unterricht.

A. I. Rasumow, *Der wissenschaftliche Weg von A. Je. Arbusow*. Ausführliche Beschreibung des Lebenswerks von A. JE. ARBUSOW. (УСПЕХИ ХИМИИ [Fortschr. Chem.] 17. 3—16. Jan./Febr. 1948. Kasan.) KIRSCHSTEIN. 1

B. A. Kasanski und M. I. Kabatschnik, *Der Akademiker Alexander Jerminingeldowitsch Arbusow*. Zum 70. Geburtstag des bekannten, am 12. Sept. 1877 geborenen Gelehrten wird ein Überblick über seine Arbeiten gegeben, die u. a. Unterss. über P-organ. Verb., Schwefligsäureester, freie Radikale, Tautomerie-Probleme u. katalyt. Rkk. sowie Harzgewinnung aus Nadelhölzern umfassen. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 5—10. Jan./Febr.) ILBERG. 1

Quade, Fr. Emde. Am 13. 7. 1948 vollendete Prof. Dr.-Ing. Dr. techn. Fritz Emde sein 75. Lebensjahr. Seine Verdienste auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Elektrotechnik werden gewürdigt. (Elektrotechnik 2. 209. Juli 1948.) BARZ. 1

W. Rodionow, *Der Akademiker Alexander Jewgenjewitsch Porai-Koschitz*. Zur Feier der 40-jährigen Lehrtätigkeit gibt Vf. eine kurze Übersicht über die wichtigsten Arbeitsgebiete von PORAI-KOSCHITZ. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 13—16. Jan./Febr.) ILBERG. 1

M. Schemjakin und A. Korolew, *Das Akademiemitglied Wladimir Michailowitsch Rodionow*. Ausführliche Würdigung des am 16. (28.) Okt. 1878 geborenen hervorragenden russ. Organikers aus Anlaß seines 70. Geburtstages. Verzeichnis von 114 Arbeiten des Jubilars. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1877—97. Nov. 1948.) KLEVER. 1

W. N. Below, B. M. Bogossowski, A. I. Korolew, A. M. Fedorowa und M. M. Schemjakin, *Wladimir Michailowitsch Rodionow, Mitglied der Akademie der Wissenschaften der UdSSR*. Vff. geben ein eingehendes Bild der Forschungen des am 28. Okt. 1878 geborenen Akademiemitgliedes RODIONOW. Seine Arbeiten über Farbstoffe, aromat. Aldehydcarbonsäuren u. Aminosäuren werden ausführlich behandelt. (УСПЕХИ ХИМИИ [Fortschr. Chem.] 17. 521—44. Sept./Okt. 1948.) OEHRN. 1

I. Knunjanz, *Der Akademiker Wladimir Michailowitsch Rodionow*. Würdigung der Verdienste des am 28. Okt. 1878 in Moskau geborenen russ. Organikers anlässlich seines 70. Geburtstages. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 465—69. Sept./Okt.) OEHRN. 1

J. W. Cook, *John Masson Gulland, 1898—1947*. In dem Nachruf wird u. a. die wissenschaftliche Lebensarbeit (vorwiegend auf dem Gebiete der physiol. Chemie) von Prof. J. M. GULLAND (geboren in Edinburgh 1898, gestorben am 26. Okt. 1947) gewürdigt. Er erhielt 1936 den Lehrstuhl für Chemie am University College in Nottingham u. wurde kurz vor seinem Tode Leiter der Forschungsabteilung des Institute of Brewing. (Biochemie. J. 43. 161—62. 1948.) BARZ. 1

Rudolf Steinmaurer, *Friedrich v. Lerch zum Gedächtnis*. Würdigung der Bedeutung der Lebensarbeit von FRIEDRICH v. LERCH (30. Mai 1878 bis 19. Dez. 1947), die bes. auf dem Gebiet der natürlichen Radioaktivität liegt. (Acta physica austriaca 2. 104—06. 1948. Innsbruck.) GERHARD GÜNTHER. 1

Robert H. Pickard, *Dorothy Jordan Lloyd, 1889—1946*. Am 21. 11. 1946 verstarb D. J. LLOYD (geboren am 1. Mai 1889 in Birmingham), eine führende Persönlichkeit der engl. Lederchemie. Sie war von 1927—1946 Direktor der British Leather Manufacturers' Res. Association. Kurzer Abriß ihrer wissenschaftlichen Lebensarbeit. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1727—29. Okt.) BARZ. 1

Adolf Wissner, *Julius Robert von Mayer. Zum 70. Todestag. 25. November 1814 bis 20. März 1878*. (Dtsch. Drogisten-Ztg. 3. 63. März 1948. München.) HOTZEL. 2

Jean Becquerel, *Zur Entdeckung der Radioaktivität*. Die Entdeckung H. BECQUERELS war nicht zufällig, wie man aus einem früher veröffentlichten Aufsatz von J. A. CROWTHER hätte entnehmen können. Crowther betont in einem Nachwort, daß er diesen

Eindruck nicht beabsichtigt habe. (Nature [London] 161. 609. 17/4. 1948. Paris Muséum Nat. d'Histoire Naturelle et École Polytechnique.) STAGE. 2

—, *Die Alchimie der Alten und des Mittelalters und die alte Terminologie*. 6. Mitt. Die Wörter: *Cadmia, Tutia Creta, Petra, Safran, Safré, Smalt*. (Peintures-Pigments-Vernis 24. 8—9. Jan. 1948.) FREE. 2

—, *Die Alchimie der Alten und des Mittelalters und die alte Terminologie*. 7. Mitt. Die Wörter: *calcine, poix, mercure, corne (corné), liqueur, sel*. (6. vgl. vorst. Ref.) (Peintures-Pigments-Vernis 24. 72—73. März 1948.) FREE. 2

D. M. Rossiski, *Wissenschaftliche Arbeiten russischer Forscher*. (Zur Geschichte der Entdeckung des Penicillins und Insulins.) Hinweis auf die grundlegenden Vorarbeiten von W. A. MANASSEIN, der schon 1871 auf die biol. Eig. von Penicillium u. seine Wrkg. auf Bakterien u. Pilze aufmerksam machte, u. auf die frühzeitige Anwendung von Penicillium zu Heilzwecken durch A. G. POLOTEBNOW, P. W. LEBEDINSKI u. M. G. TARAKOWSKI. Auch die ersten Arbeiten zur gegenwärtigen Behandlung des Diabetes sind von den russ. Forschern (L. W. SSOBOLEW [1900] u. I. P. PAWLOW) durchgeführt worden. (Наука и Жизнь [Wiss. u. Leben] 1948. Nr. 6. 36—37. Juni.) ULMANN. 2

A. F. Kapusstinski, *Die Entstehung der Physikalischen Chemie als selbständige wissenschaftliche Disziplin*. Vf. stellt der üblichen Ansicht, W. OSTWALD sei der Schöpfer der Physikal. Chemie, die Tatsachen entgegen, daß LOMONOSSOW 1752 Vorlesungen u. Übungen in diesem Fach abgehalten hat u. daß BERKETOW 1865 an der Universität zu Charkow als erster eine Vorlesung mit dem Titel Physikalische Chemie hielt. (Вестник Академии Наук СССР [Mitt. Akad. Wiss. UdSSR] 18. Nr. 11. 58—61. Nov. 1948.) KIRSCHSTEIN. 2

I. G. Ryss, *Allgemeine Eigenschaften der Übergangselemente*. Übersicht für den Hochschulunterricht. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 17. 372—88. Mai/Juni 1948. Dnepropetrowsk.) AMBERGER. 6

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A₁. Kernphysik und Kernchemie.

Edmond Arnous und Daniel Massignon, *Die hauptsächlichsten Familien von Wahrscheinlichkeitsfunktionen und ihre Eigenschaften*. In der Quantentheorie bilden unter bestimmten Umständen physikal. Größen eine Gruppe von Wahrscheinlichkeitsfunktionen der Zeit, die unter gewissen Bedingungen von zweiter Ordnung sind. Von diesen werden die Bedingungen für einige Eig. wie Kontinuität, die Ableitbarkeit usw. ermittelt u. in 5 Theoremen niedergelegt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 785—87. 8/3. 1948.) WALTER SCHULZE. 80

D. A. Botschwar, *Über für Struktur-Superpositionen charakteristische Konfigurationen*. Charakterist. für eine gegebene Superposition $\varphi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i$ (φ_i Wellenfunktion)

sind Konfigurationen dann u. nur dann, wenn für sie $\Delta = \varphi^2 - \varphi_n^2 > 0$ ist. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 813—15. 11/5. 1948. Moskau, Textilinst.) AMBERGER. 80

Gertrude Schwarzmann, *Licht und Materie*. Es wird versucht, die Unterschiede zwischen Elektron u. Photon hinsichtlich der Ruhemasse durch geeignete Definitionen der trägen M. der Teilchen zu überwinden. (Physic. Rev. [2] 73. 1273. 15/5. 1948.) STAGE. 80

Gertrude Schwarzmann, *Wirkliche Masse und träge Masse*. Spekulative Betrachtung über die Möglichkeit, die jetzt gültigen Ruhemassen des Elektrons u. Photons nicht als wirkliche Massen sondern als ihre trägen Massen anzusehen. Allen Teilchen soll dabei die gleiche, den Photonen die doppelte Teilchen-M. zugeschrieben werden. (Physic. Rev. [2] 73. 1274. 15/5. 1948.) STAGE. 80

Hartmut Kallmann und Max Päsler, *Ergänzende Bemerkung zu unserer Arbeit „Allgemeine Behandlung des H-Atoms mit beliebigen Anfangsbedingungen“*. Die von den Vf. angegebene Meth. (vgl. C. 1949. I. 562) zur Berechnung des radialen Anteils der Wellenfunktionen für das H-Atom versagt dann, wenn die Lösung im Nullpunkt nicht regulär ist. Jedoch läßt sich in der Umgebung des Nullpunktes bei beliebiger Annäherung das asymptot. Verh. der Lsgg. nach dem Verf. der Vf. angeben. (Ann. Physik [6] 4. 90—91. 1948. Berlin-Charlottenburg, Techn. Univ., Inst. für Theoret. Physik, u. Berlin-Dahlem, KWI für Phys. Chemie u. Elektrochemie.) WEISS. 80

J. W. Dungey und F. Hoyle, *Ursprung der Höhenstrahlen*. Die Frage, ob die Höhenstrahlen aus unserem Milchstraßensystem stammen oder von außerhalb, ist noch nicht eindeutig entschieden. Letzteres könnte man wegen des isotropen Einfalles auf die Erde annehmen. Als Gegenargument wurde angeführt, daß diese Isotropie bei Betrachtung einzelner Teilchen auch durch interstellare Magnetfelder bedingt sein könnte. Vff waren jedoch der Meinung, daß man nicht die Beeinflussung von einzelnen Elektronen, sondern die des Gesamtstrahles betrachten müsse. Aus dem Impulserhaltungssatz schlossen sie, daß die Höhenstrahlteilchen nicht merklich gestört werden können, wenn $H^2 \leq 4\pi W$ (W — Energiedichte des Strahles), d. h. $H \leq 10^{-6}$ Gauß ($W \approx 10^{-13}$ erg/cm³, beobachteter Wert). Es ergibt sich also, daß die interstellaren Felder, selbst wenn man BLAKETT'S Annahme mit 10^{-10} Gauß berücksichtigt, diese Bedingungen gut erfüllen; daher muß der Hauptteil der Höhenstrahlen außergalakt. Ursprungs sein. (Nature [London] 162. 888. 4/12. 1948. Cambridge, Magdalene Coll., St. John's Coll.) E. REUBER. 85

Phyllis Freier, E. J. Lofgren, E. P. Ney, F. Oppenheimer, H. L. Bradt und B. Peters, *Nachweis schwerer Kerne in der primären kosmischen Strahlung*. Neue Flüge mit Freiballons in sehr großen Höhen (65 000, 90 000 u. 94 000 Fuß) haben den Beweis für die Existenz von Kernen mit Atomzahlen bis zu 40 u. mit Energien von etwa $1/2$ BeV gebracht. Spurbahnen solcher Teilchen wurden sowohl in Nebelkammern wie auch in ILFORD-Kernemulsionen beobachtet. In den photograph. Platten wurden Spuren beobachtet, die viel stärker sind als jene, die man bei Kernexplosionen erhält. Ein weiterer Unterschied zu den gewöhnlichen Kernumwandlungen zeigt sich in deren Auftreten einer großen Zahl langsamer Elektronen (δ -Strahlen). Auf 1000 primäre Protonen kommt 1 schweres Teilchen. 30% aller Spuren entfallen auf Strahlen mit einem Einfallswinkel zwischen 0° u. 30° , 60% zwischen 30° u. 60° ; der Rest über 60° . (Physic. Rev. [2] 74. 213—17. 15/7. 1948. Rochester, N. Y., Univ.; Minneapolis, Minn., Univ.) LIERMANN. 85

G. P. S. Occhialini und C. F. Powell, *Beobachtungen über die Erzeugung von Mesonen durch kosmische Strahlung*. Photograph. Platten wurden der kosm. Strahlung in Höhen von etwa 10 000 u. 18 000 Fuß ausgesetzt u. Kernexplosionen, welche unter Emission langsamer Mesonen entstehen, beobachtet. Diese erzeugen wiederum in der Emulsion Sekundäreffekte, die zu weiteren Aussagen über die Arten von Mesonen Aufschluß geben. Es wird zwischen σ -, π -, ρ - u. μ -Mesonen unterschieden. Vff. berichten von 17 Ereignissen, die auf σ -Mesonen zurückzuführen sind. In 3 Fällen wurden ρ -Mesonen beobachtet. Es wurden weiterhin die relative Häufigkeit bestimmt, mit welcher negative Mesonen aller Typen am Ende ihrer Reichweite verschied. Anzahlen von schwer geladenen Teilchen erzeugen, von welchen Spuren zu unterscheiden sind. Nicht beobachtet wurden ausgestoßene π -Mesonen. Zum Schluß wird schemat. ein Überblick über sämtliche Prozesse innerhalb u. außerhalb der Emulsion, die in Verbindung mit den verschied. Typen von Mesonen stehen, gegeben. (Nature [London] 162. 168—73. 31/7. 1948. Bristol, Univ., H. H. Wills Physical Labor.) HERFORDH. 85

Anatole Rogozinski, *Über eine neutrale Komponente der horizontalen kosmischen Strahlung, die keine Schauer bildet*. Es wird über Beobachtungen berichtet, aus denen zwar die Existenz einer Höhenstrahlenkomponente, die neutral ist und keine Schauer bildet, hervorgeht, jedoch werden über die Natur dieser Komponente nur Vermutungen geäußert. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 628—30. 27/9. 1948.) KIRSCHSTEIN. 85

B. Chaudhuri, *Ausgedehnte durchdringende Schauer*. Vff. hat Verss. mit einer 4fach-Anordnung von GEIGER-MÜLLER-Zählern durchgeführt, um den Bruchteil der Schauer zu ermitteln, die eine 15 cm Pb-Schicht, bzw. eine Schicht aus 10 cm Pb + 16 cm Fe durchdringen. Für die Gesamtzahl der Schauer fand er $2,08 \pm 0,8$ Zählungen pro Stde., von denen sich $0,345 \pm 0,024$ bzw. $0,365 \pm 0,032$ als durchdringend erwiesen. Die mittlere Wahrscheinlichkeit berechnet sich hieraus zu $0,070 \pm 0,002$ für den durchdringenden Effekt in guter Übereinstimmung mit den Arbeiten anderer Vff. (Nature [London] 161. 680. 1/5. 1948. Manchester, Univ., Phys. Labor.) LIERMANN. 85

V. Appapillai und A. W. Mailvaganam, *Breiteneffekt bei durchdringenden Höhenstrahlungsschauern*. Man unterscheidet zwischen lokalen u. ausgedehnten durchdringenden Schauern. Ersterer werden von prim. Kernteilchen erzeugt, wobei ihre Häufigkeit der M. des Absorbers proportional ist. Letztere scheinen Teile von ausgedehnten Luftschauern zu sein; ihre Häufigkeit hängt in Pb stark, in Paraffin dagegen fast garnicht von der Absorbermasse ab. Um zu prüfen, ob die lokalen Schauer von der geograph. Breite abhängig sind, wurden in Colombo u. Manchester mit gleichartigen Apparaten durchdringende Schauer gemessen. Die aus 3 bzw. 4 Schichten von Zählrohrreihen bestehende Koinzidenzapp. wird beschrieben, mit der die lokalen Schauer, getrennt von den ausgedehnten, registriert werden konnten. Bei beiden Schauerarten zeigt sich kein

meßbarer Breiten effekt. (Nature [London] 162. 887—88. 4/12. 1948. Colombo, Univ. of Ceylon.) E. REUBER. 85

G. D. Rochester und C. C. Butler, *Die durchdringenden Teilchen in kosmischen Strahlschauern*. 1. Mitt. *Stark ionisierende Teilchen*. Es wird gezeigt, daß obgleich die meisten der stark ionisierenden Teilchen in kosm. Strahlschauern Protonen sind, eine kleine Anzahl langsamer Mesonen dieselbe Wrk. zeigen. Die experimentelle Unters. zeigt, daß in Schauern vom Explosivtyp lokale Erzeugung von Mesonen stattfindet, die als μ -Mesonen identifiziert werden können. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der kürzlichen Entdeckung von GARDNER u. LATTES (C. 1949. II. 837), daß μ -Mesonen unmittelbar erzeugt werden können u. nicht immer Zerfallsprodd. von π -Mesonen zu sein brauchen, wie es MARSHAK u. BETHE (C. 1948. II. 1030) fordern. (Proc. physic. Soc. 61. 307—12. 1/10. 1948. Manchester Univ., Physical Labor.) O. ECKERT. 85

G. D. Rochester und C. C. Butler, *Die durchdringenden Teilchen in kosmischen Strahlschauern*. 2. Mitt. *Die leicht ionisierenden durchdringenden Teilchen in durchdringenden Schauern*. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei der Unters. des Impulsspektrums der durchdringenden Teilchen wurde festgestellt, daß die meisten dieser Teilchen positiv geladen sind u. einen Impuls von der Größenordnung 10^9 eV/c besitzen. Aus einer Unters. über die Wechselwrg. dieser Teilchen mit den Nucleonen einer Pb-Platte muß geschlossen werden, daß, neben einer kleinen Anzahl μ -Mesonen, die meisten dieser Teilchen Protonen, π -Mesonen oder noch schwerere Mesonen sind. (Proc. physic. Soc. 61. 535—41. 1/12. 1948.) O. ECKERT. 85

G. D. Rochester, *Die durchdringenden Teilchen in kosmischen Strahlschauern*. Inhaltlich ident. mit den vorst. ref. Arbeiten. (Rev. mod. Physics 21. 20—26. Jan. 1949.) O. ECKERT. 85

Charles Peyrou, Michel Lhéritier und André Lagarrigue, *Über die Masse der Teilchen der durchdringenden Komponente der kosmischen Strahlung*. Mit Hilfe von Zählrohranordnungen u. der WILSONschen Nebelkammer wird eine Massenbest. der durchdringenden Komponente der kosm. Strahlung vorgenommen. Bei einem ersten Vers. war die ganze Anordnung mit 72 cm Pb, in einem zweiten mit 27 cm Pb abgeschirmt. Aus der Massenbest. folgt die Anwesenheit von leichten Mesonen mit 210 ± 10 ME u. schweren Mesonen mit 300 ± 10 ME in der durchdringenden Komponente der kosm. Strahlung. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1271—73. 19/4. 1948.) O. ECKERT. 85

G. Cocconi, V. Cocconi-Tongiorgi und K. Greisen, *Neutronen in den durchdringenden Schauern der kosmischen Strahlung*. In Verb. mit anderen Experimenten über Neutronen in der kosm. Strahlung haben Vff. einen Vers. in 3200 m Höhe durchgeführt, um die Ggw. von Neutronen in den durchdringenden Schauern zu ermitteln. Die Versuchsanordnung wird beschrieben u. die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt. Folgende Schlüsse glauben Vff. aus ihren Resultaten ziehen zu dürfen: Das Vorhandensein so vieler Neutronen mittlerer Energie in den Schauern, bei denen Teilchen viel höherer Energie enthalten sind, läßt vermuten, daß zwei verschied. Prozesse vorliegen. Während die Erzeugung der harten Strahlen von der Wechselwrg. zwischen den Kernen herrührt, sind die angeregten Kerne verantwortlich für die beobachteten Neutronen. Die sehr große Zahl der beobachteten Neutronen führt weiter zu der Annahme, daß außer dem Kern, in dem die durchdringenden Teilchen entstehen, Nachbarkerne durch die erzeugten Partikel angeregt werden u. dann Neutronen aussenden. Auch über die Sternbildg. lassen die Ergebnisse bestimmte Schlüsse zu. (Physic. Rev. [2] 74. 1867 bis 1868. 15/12. 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Labor. of Nuclear Studies.)

LIERMANN. 85

A. N. Gorbunow und I. W. Tschuwilo, *Untersuchung schwerer Teilchen in kosmischen Schauern mit Hilfe von Proportionalzählern*. Mit der früheren Anordnung (C. 1949. II. 492) worden die Unters. in 3860 u. 4700 m Höhe fortgesetzt. Die gemessenen Wirkungsquerschnitte stimmen mit den vorhandenen Literaturangaben überein. Dio mit Pb-, Al-, Graphit- u. Paraffinfiltern erhaltenen Querschnitte sind um 30% kleiner als die für Kernspaltungen erhaltenen. Bei den „besonderen Schauern“ hat die Zahl der 2- u. 5fachen Koinzidenzen ihr Maximum bei 3—4 cm Pb, während bei 3fachen Koinzidenzen das gewöhnliche Maximum bei 1,5 cm Pb (Rossi) auftritt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 1019—23. 21/8. 1948. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 85

Henry L. Kraybill, *Höhenabhängigkeit energiereicher atmosphärischer Schauern*. (Vgl. C. 1949. I. 6.) Neuere Messungen mit Koinzidenzzählern in einem B-29 Flugzeug wurden durchgeführt, um die Höhenabhängigkeit hochenerget. Schauern bis zu einer Höhe von 40 000 ft. zu untersuchen. Die Abstände der Zähleranordnungen betragen 9,

13,5 u. 42 ft. In einer Tabelle sind die Meßergebnisse für die Höhen 31 100 ft. u. 37 200 ft. miteinander verglichen. In einer Figur ist die Höhenabhängigkeit dargestellt. Um über den gesamten Bereich bis zu 40 000 ft. Höhe die Abhängigkeit in der Kurve angeben zu können, wurden Meßergebnisse anderer Forscher herangezogen. Es ergab sich nach einigen Korrekturen eine stetige Kurve, die bei ungefähr 27 000 ft. ein Maximum besitzt. (Physic. Rev. [2] 73. 632. 15/3. 1948. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Physics.)

LIERMANN. 85

M. Mills, *Die Höhenabhängigkeit von Auger-Schauern*. (Vgl. vorst. Ref.) Unter der Annahme der Existenz prim. Elektronen hat Vf. die Variation von Schauerzählungsraten mit der Höhe berechnet u. mit KRAYBILLS (vgl. vorst. Ref.) Beobachtungen verglichen. Die Theorie liefert ein schwächeres Maximum bei einer größeren Tiefe u. es ist schwierig, die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment auszugleichen. Die Berücksichtigung der Vielfacherzeugung der Sekundären durch die prim. Protonen (LEWIS u. a. C. 1949. I. 564) sollte eine bessere Übereinstimmung bringen. (Physic. Rev. 74. 1455. 15/11. 1948. California Inst. of Technology.)

LIERMANN. 85

W. W. Wladimirski, *Über den Einfluß des Magnetfeldes der Erde auf große Auger-Schauer*. Vf. bestimmt den Einfl. der Zunahme der Bremsquanten in der Atmosphäre auf die Gesamtzahl der Teilchen in AUGER-Schauern. Das Strahlungsspektr. eines senkrecht einfallenden Elektrons im Magnetfeld der Erde wird für verschied. Anfangsenergien angeführt. Wenn die Energie des Primärelektrons größer als $2 \cdot 10^{18}$ eV ist, geben die Bremsquanten mehr Teilchen auf der Höhe des Meeresspiegels als das Primärelektron, das von dem magnet. Erd-Feld verlangsamt wurde. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 392—401. April 1948. Akad. der Wiss. der UdSSR.)

HELMIS. 85

L. N. Korablew, A. L. Ljubimow und A. W. Miller, *Höhenstrahlenschauer, die in dicken Pb-Schichten gebildet werden*. Vorläufige Mitt. über Verss., die die Entstehung u. Zus. der sogenannten „besonderen“ Schauer klären sollten, die von durchdringenden Teilchen in dicken Pb-Schichten erzeugt werden. Sie sind möglicherweise der fundamentale Prozeß in der Höhenstrahlung. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N.S.] 61. 633—35. 1/8. 1948. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

KIRSCHSTEIN. 85

L. W. Kurnossowa und B. A. Schuljak, *Die Bildung kosmischer Strahlungsschauer unter großen Bleidicken in verschiedenen Höhen*. Vff. halten die von SHUTT (Physic. Rev. [2] 69. [1946] 261) u. a. festgestellte durchdringende Strahlung für den durchdringenden Teil der in Fortführung der Arbeiten von WEKSLER (C. 1948. II. 794) untersuchten „besonderen Schauer“ u. deren Entstehung für denselben Prozeß, der bei der Wechselwirkung der Primärteilchen mit Atomkernen der Atmosphäre vor sich geht (vgl. WERNOW, C. 1948. II. 461). Die Zahl der unter Pb beobachteten Schauer nimmt mit der Höhe schneller zu als die harte Komponente u. noch schneller die der „korrelierten Schauer“. Die Absorption in Pb ist für die korrelierten Schauer wesentlich geringer, als für die Elektronen-Photonen-Komponente zu erwarten, u. größer als für Mesonen (Kurven für 4700, 3860 u. 900 m Höhe). Die unter Pb in 900 m Höhe beobachteten Schauer sind im wesentlichen δ -Schauer von Mesonen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 61. 1023—26. 21/8. 1948. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

AMBERGER. 85

Ss. I. Briker, Ss. N. Wernow, N. L. Grigorow, I. M. Jewreinowa und T. N. Tscharchantschjan, *Der Übergangseffekt der kosmischen Strahlen in der Stratosphäre*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. C. 1948. II. 461) untersuchten Vff. die Zahl der Entladungen in einem von Pb umgebenen Zähler, bestimmten die Energie der auslösenden Teilchen u. kamen zu dem Ergebnis, daß in der Stratosphäre viele Elektronen mit der Energie von etwa 10^9 eV vorhanden sein müssen. Ihre Entstehung kann nur zum Teil aus dem Zerfall von Mesonen erklärt werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 61. 629—31. 1/8. 1948. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Moskau, Lomonossow-Univ.)

KIRSCHSTEIN. 85

L. T. Baradsei, Ss. N. Wernow und Ju. A. Smorodin, *Über zerfallende Partikel in den Höhenstrahlen in der Stratosphäre*. Vff. untersuchten die Intensitäten der senkrecht u. der unter dem Zenitwinkel 60° einfallenden Strahlung u. stellten fest, daß in den Luftschichten, wo der Druck 120 g/cm^2 übersteigt, die Mesonen den Hauptanteil der durchdringenden Strahlung bilden. Die Intensität der Primärstrahlung hängt nicht vom Zenitwinkel ab. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 63. 233—34. 21/11. 1948. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Moskau, Lomonossow-Univ.)

KIRSCHSTEIN. 85

J. G. Wilson, *Durch Mesonen erzeugte Sekundärelektronen*. Erwiderung auf eine Arbeit von NASSAR u. HAZEN (Physic. Rev. [2] 69. [1946.] 298), in der durch falsche Auffassung der Arbeit von WILSON (C. 1938. II. 1536) ein Widerspruch konstruiert war, der nun von WILSON beseitigt wird. (Physic. Rev. [2] 73. 525. 1/3. 1948.)

O. ECKERT. 90

Nathan Rosen, *Gleichungen für das Neutrino*. Beseitigung der Schwierigkeiten in der Neutrino-Theorie des Lichtes durch Einführung reeller Funktionen. (Physic. Rev. [2] 73. 1272. 15/5. 1948. North Carolina, Univ.)

STAGE. 90

D. J. Hughes und C. Egger, *Die Reaktion ${}^3\text{He}(n, p){}^3\text{H}$ und die Neutrino-Masse*. Inhaltlich ident. mit der C. 1949. I. 1200 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 73. 1242. 15/5. 1948. Argonne Nat. Labor.)

STAGE. 90

Eugene Guth und Charles J. Mullin, *Modelle für Beryllium 9*. Für den ${}^9\text{Be}$ -Kern sind bisher 3 Modelle rechner. untersucht worden, das HARTREE-Modell, das α -Teilchen-Modell ($2\alpha + n$) u. ein Zweikörper-Modell, bei dem zwei α -Teilchen als Einheit (${}^8\text{Be}$) behandelt werden u. das Neutron sich im Felde des ${}^8\text{Be}$ bewegt. Magnet. Moment u. Grundzustand, wie sie sich aus diesen Modellen ableiten lassen oder mit ihnen verträglich sind, werden miteinander u. mit den experimentellen Werten verglichen. Es werden Gründe angeführt, die dafür sprechen; daß das ziemlich rohe Zweikörpermodell für die Erklärung gewisser Prozesse wie Photo- u. Elektronenspaltung von ${}^9\text{Be}$ ausreicht. Die tiefliegenden angeregten Zustände des ${}^9\text{Be}$ werden diskutiert. (Physic. Rev. [2] 74. 832—33. 1/10. 1948. Notre Dame, Ind.; Univ.)

SCHOENECK. 95

Eugene Guth und Charles J. Mullin, *Theorie der Photospaltung von Beryllium 9*. (Vgl. vorst. Ref.) WATTENBERG u. Mitarbeiter (C. 1949. II. 276) haben den Querschnitt für die Photospaltung von ${}^9\text{Be}$ als Funktion der Energie bestimmt. Ihre Messungen ergeben in Übereinstimmung mit denen anderer Autoren, daß der Photospaltungsquerschnitt im untersuchten Energiebereich (1,63—2,76 MeV) ein Maximum u. ein Minimum hat. Es wird gezeigt, daß sich die Beobachtungen durch Anwendung des Zweikörpermodells recht gut theoret. erklären lassen. Auch die bisher vorliegenden Messungen der Winkelverteilung der Photoneutronen entsprechen den Voraussagen der Theorie. Schließlich wird der Zusammenhang mit den Verss. von DAVIS u. HAFNER (vgl. Physic. Rev. [2] 73 [1948.] 1473) über die unelast. Streuung von Protonen an ${}^9\text{Be}$ besprochen. (Physic. Rev. [2] 74. 833—34. 1/10. 1948.)

SCHOENECK. 103

E. Guth, C. J. Mullin und J. F. Marshall, *Theorie der Elektronenspaltung von Beryllium 9*. (Vgl. C. 1950. II. 498.) Der theoret. Querschnitt für die Photospaltung (vgl. vorst. Ref.) dient dazu, den Querschnitt für die Spaltung von ${}^9\text{Be}$ durch Elektronen in Abhängigkeit von der Energie zu berechnen. Die gefundene Kurve stimmt gut mit den Messungen von COLLINS, WALDMAN u. GUTH (vgl. C. 1940. I. 2278) überein. Da bei der Ableitung des Photoquerschnitts kein magnet. Dipolübergang berücksichtigt wurde, ist diese gute Übereinstimmung ein gewisser Beweis für dessen ausschließlich photoelektr. Natur. Wie bei der Photospaltung sind auch hier weitere Experimente zur Prüfung der Theorie erforderlich. Die von MAMASACHLISOV u. von CALDIROLA aufgestellten Theorien der ${}^9\text{Be}$ -Spaltung durch Elektronen werden kritisiert. (Physic. Rev. [2] 74. 834—35. 1/10. 1948.)

SCHOENECK. 103

Hugo Neuert, *Einige Beziehungen zwischen den Zerfallsenergien der leichten radioaktiven Kerne*. Vf. zeigt, daß im Bereiche der leichten radioakt. Kerne (bis etwa $A = 40$) einige einfache Beziehungen zwischen Halbwertszeit, Zerfallsenergie u. -art, Kern-M. u. Kernspin bestehen. Aufteilung der Bindungsenergien der radioakt. Kerne in einen halbempir. näherungsweise berechenbaren spinunabhängigen u. einen spinabhängigen Energieanteil ermöglicht aus den beobachteten Zerfallsenergien für einige Kernfamilien die spinabhängigen Anteile als Funktion der Kern-M. zu finden. Durch Inter- u. Extrapolation werden aus diesen Beziehungen einige Hinweise hinsichtlich neuer oder bisher nur unvollständig bekannter Kerne im Bereich bis $A = 40$ erhalten. Im zweiten Teil wird vorgeschlagen, die Differenzen zwischen den berechenbaren Bindungsenergien u. den gemessenen Massendefekten bei den stabilen Kernen bzw. den beobachteten Zerfallsenergien bei den radioakt. Kernen, als Energieanteile von bisher nicht erfaßten Kernkräften (in erster Linie wohl Spinkräfte) anzusehen. (Z. Naturforsch. 3a. 152—58. März 1948.)

HERFORTH. 103

Harold P. Knauss, *Berechnungen des radioaktiven Zerfalls mit Hilfe des Rechenschiebers*. Ausgehend von der Zerfallsgleichung $N = N_0 e^{-\lambda t}$ zeigt Vf., daß sich mit Hilfe eines gewöhnlichen Rechenschiebers Zerfallsberechnungen bequem ausführen lassen. (Science [New York] 107. 324. 26/3. 1948. Dayton, O., Central Res. Labor.)

LIERMANN. 163

A. B. Cullen jr. und J. H. Greig, *Ein Hohlraum Linearbeschleuniger*. Es wird ein sehr einfacher Linearbeschleuniger beschrieben, mit dem 2 kV-Elektronen, die der Elektronenkanone einer normalen Kathodenstrahlröhre entstammen, auf 300 kV beschleunigt werden. Der von den Elektronen quer durchsetzte Hohlraum besteht aus einer rechteckigen Wellenleitung, die zu einem flachen „s“ gebogen war. Der Gesamtweg der Elektronen durch die 3 Beschleunigungsstufen betrug nur etwa 10 cm. Berechnung u. Konstruktion werden eingehend beschrieben u. die hochfrequenztechn. Einzelheiten diskutiert. (J. appl. Physics 19. 47—50. Jan. 1948. Charlottesville, Va., Univ., Rouss Phys. Labor.) E. REUBER. 112

H. L. Schultz, J. A. Lockwood, R. L. McCarthy und P. J. Rice, *Vorläufige Untersuchungen über die Arbeitsweise des Yale-Linearbeschleunigers für Elektronen*. Kurzer Bericht über die Anwendung eines Hohlraum-Resonators beim Linearbeschleuniger für Elektronen. (Physic. Rev. [2] 73. 1259. 15/5. 1948. Yale-Univ.) STAGE. 112

W. Dällenbach, *Berechnung eines Spiral-Beschleunigers für schwere Teilchen*. Von den in früheren Mitteilungen (Bull. SEV, 37. [1946.] 699; Experientia [Basel] 2. [1946.] 267; Helv. physica Acta 20. [1947.] 267) beschriebenen Beschleunigern — sie sollen in Zukunft als Spiral-Beschleuniger (spiral accelerators) bezeichnet werden — wird die Type für schwere Teilchen mit 2 Beschleunigungen je Umlauf betrachtet, bei welcher die Teilchen zwischen 2 aufeinanderfolgenden Beschleunigungen Leitkanäle durchlaufen, die über Halbkreise geführt sind. Es handelt sich bes. um die Berechnung des Magnetsyst. zur Erregung des zeitlich konstanten Führungsfeldes in den Leitkanälen u. des Hohlraumresonators zur Erzeugung der beschleunigenden Hochfrequenzspannung. (Helv. physica Acta 21. 21—48. 25/2. 1948.) WESLY. 112

K. J. R. Wilkinson, J. L. Tuck und R. S. Rettie, *Ein 16 MeV-Betatron*. In einer kurzen Mitt. werden die ersten an einem neuen Betatron erhaltenen Resultate zusammengestellt. Bei einem Sollkreisradius von 20,75 cm, einer aufgewandten Energie von 4 kW bei 50 Hz werden 16,3 MeV erzielt. Das Gesamtgewicht beträgt nur 0,85 t; im Betrieb ist das entstehende Geräusch nur 75 Phon. Einige techn. Besonderheiten werden diskutiert u. an 2 Skizzen erläutert. (Nature [London] 161. 472—73. 27/3. 1948. Rugby, British Thomson-Houston Co., Ltd., Res. Labor., u. Oxford, Clarendon Labor.) E. REUBER. 112

A. E. Shaw, *Eine Ionenquelle für den Isotopenmassenvergleich*. Mittels eines Elektronenstroms von 500 Volt werden Ionen mit bis zu 6 Ladungen erzeugt. Diese Quelle eignet sich bes. zum Vgl. der schweren MM. mit den genauer bekannten leichten Massen. Vierfach geladene U-Ionen erscheinen bei der Äquivalent-M. 59,5 u. wurden mit der Ni-Masse verglichen. 6fach geladenes Pt kann mit O, u. 5fach geladenes Pt mit K verglichen werden. (Physic. Rev. [2] 73. 1222. 15/5. 1948. Argonne National Labor.) STEIL. 112

P. C. Thonemann, J. Moffatt, D. Roaf und J. H. Sanders, *Die Darstellung einer neuen Hochfrequenz-Ionenquelle*. Die Beobachtung von HERTZBERG (1927) über die niedrige Intensität des Molekülspektr. einer elektrodenlosen Ringentladung in H₂ ließ vermuten, daß diese Anregungsmeth. zur Erzielung eines hohen Prozentgeh. an Protonen in einer Ionenquelle sehr günstig sei. Die von Vff. entwickelte Hochfrequenz-Ionenquelle ist zuverlässig u. liefert hohe Ionenströme, einen hohen Prozentsatz an Atomen u. Ionen einheitlicher Energie. In einer Pyrexentladungsrohre wird eine hohe Konz. von atomarem H aufrecht erhalten, indem die Metalloberflächen möglichst klein gehalten werden u. ein hoher Ionisationsgrad durch eine mit 20 MHz erregte Schwing-spule hervorgerufen wird. Die Ionenquelle ist an einen Hochspannungsnachbeschleuniger angebaut worden. (Proc. phys. Soc. 61. 483—85. 1/11. 1948. Oxford, Clarendon Labor.) LINDBERG. 112

R. Keller, *Eine neue Elektronenquelle und ihre Umkehrung als Ionenquelle*. Das Gerät ist nach dem Prinzip des Manometers von PENNING (C. 1937. II. 258) gebaut. Dieses Eichmaß dient zur Messung von Drucken zwischen 10^{-5} u. 10^{-3} mm Hg u. besteht aus einer in einem Magnetfeld angeordneten Ionisierungskammer. Die Kathode wird von 2 Magnetpolen gebildet, zwischen denen ein als Anode dienender Ring angebracht ist. Um das Gerät als Elektronenquelle zu benutzen, genügt es, darin eine geeignete Öffnung anzubringen, in deren Nähe sich eine Beschleunigungselektrode befindet. Durch Umkehrung der Polarität der Beschleunigungselektrode wird das Gerät in eine Ionenquelle verwandelt. (Helv. physica Acta 21. 170—72. 10/8. 1948.) WESLY. 112

P. Lorrain, *Eine neue Elektronenquelle und ihre Umkehrung als Ionenquelle*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. weist darauf hin, daß er bereits vorher (Canad. J. Res., Sect. A 25. [1947.] 338) eine Quelle ähnlicher Art beschrieben hat. Sie enthält Mg-Kathoden, wo-

durch die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle mit H₂ von 200–300 V auf einen Druck von einigen μ Hg vermindert wird. Die Entladung ist völlig beständig. (Helv. physica Acta 21. 497–98. 20/12. 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Labor. of Nuclear Studies.) WESLY. 112

H. Ewald und H. Hintenberger, *Der Massenspektrograph und seine Anwendungen*. Nach der Besprechung der einzelnen Arten von Massenspektrographen werden die Anwendungen des Massenspektrographen zur Ionenhäufigkeitsbest., Massenbest. u. Isotopentrennung an zahlreichen Beispielen aus der neueren Physik erläutert. (Physikal. Bl. 4. 506–20. 1948. Tailfingen, KWI für Chemie.) O. ECKERT. 112

H. E. Duckworth, *Pläne für doppelt fokussierende Massenspektrographen*. Die verschied. bekannten Massenspektrographen werden untereinander hinsichtlich des Auflösungsvermögens, der Dispersion u. der Weglänge der Ionen krit. verglichen. (Physic. Rev. [2] 73. 543. 1/3. 1948. Wesleyan Univ.) STEIL. 112

—, *Ein neues Massen-Spektrometer zum Studium negativer Atomionen*. Bericht über ein neues Massenspektrometer des National Bureau of Standards, wie er von BENNETT zum Studium von positiven u. negativen Atomionen, die in den verschied. elektr. Entladungsformen in Vakuumröhren auftreten können u. infolge ihrer geringen Lebensdauer anders schwer erfassbar sind, seit 1946 benutzt wird. Es besteht aus einer Mehrgitter-Röhre, in der die zentrale Kathode von mehreren koaxialen zylindr. Gittern umgeben ist. Die Messung negativer Ionen erfordert zusätzlich ein kleines magnet. Feld, das durch eine Spule erzeugt wird. (Chem. Age 59. 420–23. 25/9. 1948.) WALTER SCHULZE. 112

H. Sauber, *Ansprechwahrscheinlichkeit von Geiger-Müller-Zählrohren für Röntgen-Strahlen*. Erscheint demnächst ausführlich in der Helv. physica Acta. (Helv. physica Acta 21. 435. 20/12. 1948. Zürich, Eidgenöss. Techn. Hochschule.) WESLY. 112

G. Joyet und M. Simon, *Ursprung des Temperatureffektes auf das mit Alkohol-Argon gefüllte Geiger-Müller-Rohr*. Der Temp.-Effekt des GEIGER-Rohres ist — außerhalb des Sättigungsgebietes — hauptsächlich auf eine Absorption des A.-Dampfes durch gewisse, die Wandung bildende Werkstoffe zurückzuführen. Die untersuchten Werkstoffe sind in der Reihenfolge ihrer Bedeutung: Cibaniit, Picein u. Anticorodal. — Pyrexglas, Elektrolyt-Cu, Apiezon W-Wachs u. Polystyrol rufen keinen Temp.-Effekt hervor oder schwächen ihn beträchtlich ab. (Helv. physica Acta 21. 180–83. 10/8. 1948.) WESLY. 112

S. J. du Toit, *Der Einfluß der Gas-Zusammensetzung in Geiger-Müller-Zählrohren auf die Kennlinie des Arbeitsbereiches*. Betrachtungen über die Effekte bei A.-Füllung verschied. Druckes mit u. ohne Ar. (Physic. Rev. [2] 73. 1473–74. 15/6. 1948. Pretoria, Council for Sci. and Ind. Res., Nat. Phys. Labor., Nuclear Phys. Section.) STAGE. 112

S. de Benedetti, F. K. McGowan und J. E. Francis jr., *„Selbstverzögerte“ Koinzidenzen mit Szintillationszählern*. Die Aufgabe von Impulsen auf zwei Zähler, wobei der eine Zähler auf einen Impuls sofort, der andere eine bestimmte Zeit später („selbstverzögerte“ Koinzidenzen) anspricht, dient zur Messung des Auflösungsvermögens von Zählern. Während diese Meth. bei GEIGER-Zählern nur bis etwa 10^{-4} sec angewendet werden kann, arbeiten die Szintillationszähler für noch kleinere Zeitintervalle. Erwähnung der Vorzüge gegenüber GEIGER-Zählern. (Physic. Rev. [2] 73. 1404–05. 1/6. 1948. Oak Ridge, Tenn., Nat. Labor.) STAGE. 112

A. J. Ahearn, *Leitfähigkeitsstöße in Zinksulfideinkristallen durch Alphateilchenbeschuß*. Es wird durch Beschuß mit α -Teilchen in ZnS-Einkristallen, als Sphalerit mit Verunreinigungen vorliegend, Leitfähigkeit erzeugt und diese Erscheinung hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit zur Zählung von Teilchen untersucht. Es wird gefunden, daß sowohl in der Zählimpulszahl als auch hinsichtlich der Intensität der ZnS-Zähler wesentlich weniger als der Diamantzähler leistet. (Physic. Rev. [2] 73. 524. 1/3. 1948. Murray Hill, N. J.; Bell Telephone Labor.) O. ECKERT. 112

A. V. Tollestrup, *Zählwirksamkeit von Szintillationszählern*. Es werden die Wirksamkeitskurven für Zähler von Szintillationstyp bei Protonen, Deuteronen u. α -Teilchen kleiner Energie mitgeteilt. Der Zähler besteht aus einer 931A Vervielfacherröhre u. einem ZnS-Phosphor bei 500facher Verstärkung. Der Zähler kann direkt im Vakuum zum Studium der Kern-Rkk. benutzt werden. Protonen mit Energien kleiner als 17 keV wurden noch gezählt. Der durch den Dunkelstrom verursachte Untergrund beträgt 300 Stöße/Min. Protonen mit einer Energie von 80 keV geben noch von dem starken Dunkelstrom gut unterscheidbare Impulse. (Physic. Rev. [2] 74. 1561. 15/11. 1948. California Inst. of Technol.) STEIL. 112

P. R. Bell, *Die Verwendung von Anthracen als Szintillationszähler*. (Vgl. BROSER u. KALLMANN C. 1949. I. 958.) Anthracen löst größere Impulse im Photoelektronen-

vervielfacher aus als Naphthalin sowohl für γ -Strahlen als auch für α -Strahlen, deren Nachweis im Szintillationszähler bisher nicht erwartet wurde. An einem Beispiel wird die Zählung schneller Neutronen durch die Rückstoßprotonen erläutert. (Physic. Rev. [2] 73. 1405—06. 1/6. 1948. Oak Ridge, Tenn., Nat. Labor.) STAGE. 112

W. Hälgl und L. Jenny, *Herstellung und Eigenschaften einer photographischen Emulsion zum Nachweis geladener Teilchen*. Die Herst. einer photograph. Emulsion zum Nachw. schwerer, geladener Teilchen wird beschrieben. Unter Verwendung von α -Strahlern bekannter Energie gewinnt man die Beziehung für die Energiereichweite der α -Teilchen, woraus sich die entsprechende Beziehung für Protonen errechnen läßt. (Helv. physica Acta 21. 131—36. 15/6. 1948.) WESLEY. 112

L. Jenny und W. Hälgl, *Das Abklingen latenter Bilder in photographischen Schichten*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen das Abklingen der latenten Spuren in der von ihnen früher beschriebenen zum Nachw. geladener Teilchen geeigneten photograph. Emulsion. Dabei ergibt sich für α -Teilchen des Po (5,3 MeV) eine Abnahme der Korndichte um 25% bei einer Wartezeit von 32 Tagen zwischen Exposition u. Entwicklung. Für die gleiche Zeit beträgt die Abnahme der D. bei Spuren von 3 MeV-Protonen mehr als 50%. Der Fading-Effekt äußert sich im Verschwinden einzelner Körner der Spur, wobei die Wahrscheinlichkeit dafür unabhängig von der Lage des Kornes in der Spur zu sein scheint. Messungen mit Licht an denselben Emulsionen liefern ein stärkeres Abklingen des latenten Bildes als bei schweren Teilchen. (Helv. physica Acta 21. 183. 10/8. 1948.) WESLEY. 112

René Coppens, *Über die Abnahme des latenten Bildes bei der Photographie der Spuren von α -Teilchen*. Je nach der Aufbewahrungsmeth. bleibt das latente Bild eine gewisse Zeit erhalten, nimmt dann aber schnell, ähnlich einer GAUSSSchen Kurve, ab. Man kann daher die Platten durch eine einzige Zahl charakterisieren u. die wahrscheinliche Zeit der Erhaltung des latenten Bildes angeben. Die wirksame Feuchtigkeit hat einen sehr beträchtlichen Einfl. auf die Abnahme des latenten Bildes, beispielsweise fällt die Wirksamkeit des latenten Bildes von 16,5 Tagen auf 5 Tage bei Aufbewahrung der belichteten Platten über einer Wasserschale. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 61—63. 5/7. 1948.) STEIL. 112

J. S. Cheka, *Erforschung des Schwundes latenter Bilder von durch Neutronen induzierten Protonenspuren in besonders feinkörnigen Teilchen-Emulsionen*. Während latente Bilder in gewöhnlichen photograph. Emulsionen sehr stabil sind, weisen jene von Kernteilchenspuren in Teilchen-Emulsionen einen Schwund auf, d. h. sie werden in verhältnismäßig kurzer Zeit unentwickelbar. Vf. hat diese Erscheinung genauer untersucht. Mehrere EASTMAN-Emulsionen des Typs NTA u. einige Sorten des Typs NTB wurden geprüft. Er fand, daß verschiedene Emulsionsschübe verschiedene Schwundverhältnisse zeigen. Kürzere Spurbahnen schwanden schneller als längere. Auch die Länge der Entwicklungszeit spielt eine Rolle. Die experimentellen Ergebnisse stimmen gut mit den Berechnungen von SNYDER überein. (Physic. Rev. [2] 74. 127. 1/7. 1948. Oak Ridge National Labor.) LIERMANN. 112

Alfred Klemm, Heinrich Hintenberger und Walter Seelmann-Eggebert, *Anreicherung des schweren Thalliumisotops durch elektrolytische Ionenwanderung in geschmolzenem Thallium(I)-chlorid*. Zwecks Überprüfung, ob auch bei schwersten Elementen durch elektrolyt. Überführung in Salzschnmelzen eine Isotopenanreicherung möglich ist, konnten in einer geeigneten Versuchsanordnung ^{205}Tl von ^{203}Tl unter Einschaltung von ZnCl_2 an der Kohleanode (Stromdichte 6 A/cm² u. Dauer 7,9 Tage) bei 430° C angereichert werden. Der Trennfaktor betrug 1,15. Durch Verwendung von gefrittetem Glas als Diaphragma wurde eine hohe Vervielfachung ($f = 370$) erzielt. Der Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeit betrug nur 0,4%₀₀ und der Masseneffekt $\mu = \ln(^{203}\text{w}/^{205}\text{w})/\ln(203/205) = -0,04$. Die effektive Diffusionskonstante ergab sich zu 4 cm²/Tag bei Glasfritten gegenüber 26 cm²/Tag bei dem früher verwandten Quarzpulver. (Z. Naturforsch. 3a. 622—24. Aug./Nov. 1948. Tailfingen, KWI f. Chemie.) HAUFFE. 112

W. Groth, *Die Entwicklung von technischen Verfahren zur Isotopentrennung in Deutschland*. Übersicht. (Physikal. Bl. 4. 463—71. 1948.) O. ECKERT. 112

A₂. Optisches Verhalten der Materie.

Leo Goldberg, Orren C. Mohler und R. McMath, *Isotope von C und O in der Erdatmosphäre*. Es werden die im infraroten Sonnenspektr. an verschied. Orten gemessenen u. die berechneten Isotopen $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ u. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ in einer Tabelle zusammengestellt, wobei die Molekularkonstanten in den 3 Absorptionsbänden 000—201, 000—121 u. 000—041 verglichen werden. Eine Bande von $^{12}\text{C}^{14}\text{O}^{18}\text{O}$, das dem Bereich 000—121 zugehört, wurde entdeckt. Die 000—201 und 000—041 Banden von $^{12}\text{C}^{14}\text{O}^{18}\text{O}$ sowohl

als die 000—201 Bande von $^{13}\text{C } ^{18}\text{O}_2$ scheinen in das Gebiet starker Absorption durch das gewöhnliche CO_2 zu fallen u. konnten daher noch nicht gefunden werden. Wegen der Schwierigkeiten beim Vgl. der Intensitäten sehr starker u. sehr schwacher Absorptionslinien ist zur Zeit eine Berechnung der Isotopen aus der Linienintensität nicht möglich. (Physic. Rev. [2] 74. 1881—82. 15/12. 1948. Ann Arbor, Univ. of Michigan.)

A. KUNZE. 113

John J. Hopfield und Harold E. Clearman jr., *Das ultraviolette Spektrum der Sonne von V-2-Raketen aus*. Es wird über die UV-Spektren der Sonne berichtet, die im April u. Juli 1947 in 155 km Höhe von V-2-Raketen aus mit Konkavgitterspektrographen (15000 Linien/Zoll, Dispersion 34 Å/mm) aufgenommen wurden. Die Spektren von 2300—3000 Å werden abgebildet u. eine Tabelle von 103 identifizierten Linien gegeben. Unterhalb 2300 Å war das photograph. Material nicht empfindlich genug. Als wichtigstes Ergebnis wird das Auftreten des Mg II-Resonanzdubletts 2796 u. 2803 Å mit Emissionszentren in beiden Absorptionskomponenten hervorgehoben u. kurz diskutiert. (Physic. Rev. [2] 73. 877—84. 15/4. 1948. Silver Spring, Md., Johns Hopkins Univ., Appl. Physics Labor.)

A. REUTER. 113

Lyman Spitzer jr., *Die Verteilung des interstellaren Na*. Die Äquivalentbreiten der interstellaren D-Linien in den Sternspektren, sowie der entsprechende Überschub in der Farbe wurden zur Erforschung der Verteilung von Na im interstellaren Raum untersucht. Insbes. wurden neue Messungen der D-Linien für 37 Sterne an Spektrogrammen des Mount Wilson-Observatoriums vorgenommen. Die D. an neutralem Na ist in den für die beobachtete selektive Absorption verantwortlichen interstellaren Wolken etwa $5 \cdot 10^{-9}$ Atome/cm³, soweit über den gesamten Raum in u. zwischen den Wolken gemittelt wird; in den Wolken ist dieser Wert wahrscheinlich zehnmal so groß. Aus den Messungen an Sternen mit einem photoelektr. Farbüberschub geringer als 0,10 wird auf weniger dichte Wolken geschlossen. Die D. an neutralem Na beträgt hier nur $2 \cdot 10^{-9}$ Atome/cm³. (Astrophysic. J. 108. 276—309. Sept. 1948. Princeton, Univ. Observatory.)

WISSEROTH. 113

Aurel Wintner, *Zur Diracschen Theorie kontinuierlicher Spektren*. Es wird gezeigt, wie man die DIRACsche Behandlung des Eigenwertproblems in seiner Theorie der Spektren, die nicht nur mathemat. etwas willkürlich ist, sondern deren Resultat auch im allg. falsch herauskommt, abändern kann, so daß sie folgerichtig u. einleuchtend wird. (Physic. Rev. [2] 73. 781—85. 1/4. 1948. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Dep. of Mathematics.)

SCHOENECK. 114

F. J. Dyson, *Die elektromagnetische Verschiebung von Energieniveaus*. LAMB u. RETHERFORD (vgl. C. 1948. I. 1377) haben beobachtet, daß die Wasserstoff-Feinstrukturniveaus gegenüber den von der DIRACschen Theorie vorausgesagten Lagen verschoben sind. Die Verschiebung zwischen den $2s$ - u. $2p_{1/2}$ -Niveaus des Wasserstoffs wird nach der Meth. von BETHE (vgl. C. 1948. II. 463) unter der Annahme berechnet, daß sie von der Wechselwrkg. mit dem Strahlungsfeld herrührt. Die Rechnung ist relativist., doch wird der Spin des Elektrons vernachlässigt. Die Näherung gilt also für ein „Wasserstoffatom“, das aus einem Proton u. einem „skalaren Teilchen“ (Ladung u. M. des Elektrons, Spin Null) besteht. Die Theorie liefert einen konvergenten Ausdruck für die Niveaushiftung, das erhaltene Resultat stimmt gut mit dem experimentell beobachteten Wert LAMBS überein. (Physic. Rev. [2] 73. 617—26. 15/3. 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)

SCHOENECK. 114

H. A. Bethe, *Die elektromagnetische Niveaushiftung*. Vgl. C. 1948. II. 463.) (Physic. Rev. [2] 73. 1271. 15/5. 1948. Cornell Univ.)

SCHOENECK. 114

F. J. Dyson, *Die elektromagnetische Niveaushiftung*. Vgl. vorverst. Ref.) (Physic. Rev. [2] 73. 1272. 15/5. 1948. Cornell Univ.)

SCHOENECK. 114

Julian Schwinger und Victor Weisskopf, *Zur elektromagnetischen Verschiebung von Energieniveaus*. Die elektromagnet. Verschiebung von atomaren Energieniveaus, wie sie LAMB (vgl. C. 1948. I. 1377) beobachtet hat, wird ausgehend von der Löchertheorie des Positrons relativist. berechnet. Dabei werden 2 verschied. Methoden zur Eliminierung der unendlichen Selbstenergie angewandt. Die Polarisation des Vakuums durch das COULOMBfeld wird in die Rechnung einbezogen, u. zwar, entgegen der früheren Behandlung dieses Effekts durch UEHLING, unter Berücksichtigung von Austauscheffekten. Die beiden Methoden sind gleichwertig u. liefern wie die Rechnungen von DYSON (vgl. vorst. Ref.) einen endlichen Wert für die Niveaushiftungen, dessen Größenordnung die gleiche ist wie die von BETHE (vgl. C. 1948. II. 463) vermutete. (Physic. Rev. [2] 73. 1272. 15/5. 1948. Harvard Univ. u. Massachusetts Inst. of Technol.)

SCHOENECK. 114

Alexander Jabłoński, *Über die Phasenverschiebungsannäherung in der Theorie der Druckverbreiterung von Spektrallinien*. Kritik an einer Arbeit von FOLEY (vgl.

C. 1946. I. 852) zur Stoßdämpfungstheorie der Verbreiterung von Spektrallinien, die sich u. a. auch auf eine Abhandlung des Vf. (vgl. C. 1946. I. 10) bezieht, worin der Vers. unternommen wird, die Stoßdämpfungstheorie quantenmechan. zu begründen. Nach Ansicht des Vf. ist die Lage die gleiche wie vor der Veröffentlichung von FOLEYS Arbeit. Auch eine Erwiderung von FOLEY (vgl. nachst. Ref.) wird abgelehnt. (Physic. Rev. [2] 73. 258—59. 1/2. 1948. Toruń, Polen, Nicholas Copernicus Univ., Physics Dep.)
SCHOENECK. 114

H. M. Foley, *Die Theorie der Druckverbreiterung von Spektrallinien: Eine Erwiderung.* (Vgl. vorst. Ref.) Fortsetzung des Streitgesprächs zwischen Vf., welcher seine früheren Ausführungen (vgl. C. 1946. I. 852) präzisiert u. berichtigt, u. JABLOŃSKI. (Physic. Rev. [2] 73. 259. 1/2. 1948. New York, N. Y., Columbia Univ.)
SCHOENECK. 114

P. Schulz, *Bestimmung sehr hoher Temperaturen aus den Breiten von Spektrallinien.* Nach Erwähnung der bisherigen Methoden zur Temp.-Best. wird die Meth. der Elektronen- bzw. Ionenstoßverbreiterung von Spektrallinien behandelt. Die Schwierigkeiten der Berechnung genauer Halbwertsbreiten sind durch neuere Arbeiten von LINDHOLM (Diss. Upsala 1942) überwunden. Aus der Gleichung für die Elektronen- bzw. Ionenstoßbreite kann man bei Kenntnis der Halbwertsbreite die Elektronen- bzw. Ionenendichte bestimmen. Aus der Elektronendichte wird die Temp. mittels der SAHA-Gleichung bestimmt. Zum Schluß wird am Beispiel eines Hg-Hochdruckbogens, bei dem die ³D-Terme im wesentlichen durch Elektronenstoß verbreitert werden, eine Temp.-Berechnung durchgeführt. (Ann. Physik [6] 3. 280—88. 1948. Greifswald, Univ., Physikal. Inst.)
W. KAUFMANN. 114

Jean G. Valatin, *Über die Rotationskonstante B_J der molekularen Energieniveaus.* Das Quadrat des kinet. Moments für ein zweiatomiges Mol. ist eine Bewegungskonstante, u. die Energiewerte des Mol. können als Funktion seiner Eigenwerte J(J + 1) dargestellt werden. Die Rotationskonstanten B_J lassen sich direkt aus den Differenzen der spektralen Bandenkombinationen ableiten. Es ergibt sich, daß B_J, auch bei stärkeren homogenen Störungen, genau dem Mittelwert von 1/r² in den Energiezuständen des Mol. entspricht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 789—791. 8/3. 1948.)
WALTER SCHULZE. 114

Aage Bohr, *Über die Hyperfeinstruktur von Deuterium.* Die sehr genauen während der letzten Jahre durchgeführten Messungen der Hyperfeinstruktur von H u. D (u. a. von RABİ u. Mitarbeitern) haben zu einer weiteren Verfeinerung der Theorie geführt. Eine Unstimmigkeit zwischen Theorie u. Experiment besteht jedoch bislang noch hinsichtlich des Verhältnisses der Hyperfeinstrukturaufspaltungen in H u. D: Der beobachtete Wert liegt 0,017% über dem theoret. bei einer geschätzten Meßgenauigkeit von nur etwa 10⁻⁵ (vgl. NAFÉ u. NELSON C. 1949. I. 1082). Berücksichtigt man aber die zusammengesetzte Struktur des Deuterons, so kann man diese Diskrepanz weitgehend aufklären. Die Erklärung beruht darauf, daß man eine von der Bindung des Elektrons durch die Protonenladung herrührende Asymmetrie zwischen der magnet. Wechselwrgk. des Elektrons mit dem Proton einerseits u. dem Neutron andererseits, den beiden Bausteinen des Deuterons, in Rechnung stellt. Die theoret. Abschätzungen geben einen Wert in der Größenordnung des beobachteten Effektes. (Physic. Rev. [2] 73. 1109—11. 1/5. 1948. Kopenhagen, Inst. for Theoret. Physics.)
SCHOENECK. 118

L. C. Bradley und H. Kuhn, *Das Spektrum von Helium 3.* Die He-Linie des Bogenpektr. 2¹S — 3¹P, 5015 Å, wird mit 2 Proben aufgenommen, bei denen ³He bis zum Verhältnis 1 : 700 u. 1 : 70 angereichert ist. Zur Trennung der Linien mußten 2 FABRY-PÉROT-Etalons hintereinander gesetzt werden (Abb. der Spektren). Der gemessene Abstand der ³He-Linien von den ⁴He-Linien beträgt $-0,83 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$. Theoret. wurde ein Abstand von $-0,77 \text{ cm}^{-1}$ vorausgesagt. Die Differenz wird auf Mängel der Theorie zurückgeführt. (Nature [London] 162. 412—13. 11/9. 1948. Oxford, Clarendon Labor.)
A. REUTER. 118

Joseph Janin und Charles Eyraud, *Spektroskopische Untersuchungen am elektrischen Bogen sehr geringer Intensität.* Auf den Spalt eines Prismenspektrographen wird das horizontale Bild der Säule eines aus Stabilitätsgründen vertikal angeordneten Lichtbogens geworfen; durch vertikale Verschiebung des Bogens wird so das Spektr. der in den verschied. Querschnitten entstehenden Strahlung erhalten. Es handelt sich um einen Bogen in atmosphär. Luft zwischen Pt-Elektroden; Stromstärke 30 mA, Spannung maximal 550 V, Länge 3 mm. Das Erscheinungsbild zeigt, daß es sich um einen Übergang zwischen Glimmentladung u. Bogen handelt. Das Spektr. im Sichtbaren zeigt bes. die verschied. Bandensysteme des N₂-Mol.; die einzelnen Systeme haben an den verschied. Stellen unterschiedliche Intensität. Einige Linien des atomaren N erscheinen im Ka-

thodenbrennfleck. Die Temp. im Kathodenbrennfleck ist 2500° K, 2000° K im Dunkelraum, 3200° K in der Säule u. 1200° K im Anodenbrennfleck. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 523—24. 6/9. 1948.) FAESSLER. 118

R. Edwin Worley, *Über das Absorptionsspektrum von aktivem Stickstoff*. Kurze Mitt. zu der C. 1949. II. 1163 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 73. 531. 1/3. 1948. Berkeley, Calif., University.) A. REUTER. 118

A. Vassy und E. Vassy, *Einfluß der Temperatur auf das Absorptionsspektrum von Ozon: Chappuis-Banden*. Die alte Streitfrage, ob die von CHAPPUIS beobachteten Absorptionsbanden des O₃ bei sinkender Temp. besser sichtbar werden, wird zugunsten des Temp.-Effektes entschieden. Die Spektren der gleichen Menge O₃ stimmen bei verschied. Temp. im Blau, wo O₃ schwach absorbiert, vollkommen überein, im Bereich der starken Banden (6010 u. 5734 Å) sind sie deutlich verschieden. Die Absorptions-Koeffizienten für Wellenlängen zwischen 6010 u. 4500 Å u. für Temp. zwischen +18° u. -105° werden mitgeteilt. Die O₃-Konz. scheint ohne Einfl. auf den Temp.-Effekt zu sein. (J. chem. Physics 16. 1163—64. Dez. 1948. Paris, Sorbonne.) SCHOENECK. 118

S. Meiring Naudé, *Die Rotationsstruktur des Bandenspektrums des Schwefelmoleküls S₂*. Die Rotationsanalyse folgender Banden des Emissionsspektr. des S₂ wurde durchgeführt: (1,14) bei 4433,6 Å; (2,17) bei 4747,6 Å; (3,17) bei 4651 Å; (3,19) bei 4937,2 Å; (4,19) bei 4842,2 Å; (4,22) bei 5309,9 Å; (5,22) bei 5193,7 Å; (5,23) bei 5359,7 Å; (6,23) bei 5249,8 Å; (6,25) bei 5596,1 Å; (7,25) bei 5472,5 Å; (7,27) bei 5840,2 Å; und (8,27) bei 5709,6 Å. Bei den stärkeren Banden sind 3 R- u. 3 P-Zweige aufgefunden u. die Bandenstruktur ist der der SCHUMANN-RUNGE-Banden im O₂ analog. Die S₂-Banden werden als ${}^3\Sigma_u^- \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ -Übergang identifiziert. Die R₂- u. P₃-Zweige sind in den Banden (4,19) u. (4,22) schwach u. konnten in den Banden (6,23); (6,25); (7,25) u. (7,27) nicht aufgefunden werden, während in der Bande (8,27) nur die R₂- u. P₂-Zweige gefunden wurden. Die Werte der Mol.-Konstanten werden angegeben: $B_e'' = 0,2956 \text{ cm}^{-1}$; $r_e'' = 1,893 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$; $\alpha_e'' = 0,0016 \text{ cm}^{-1}$; $D_e' = -19,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ u.}$ für den angeregten Zustand: $B_e' = 0,2219 \text{ cm}^{-1}$; $r_e' = 2,184 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$; $\alpha_e' = 0,0018 \text{ cm}^{-1}$; $D_e = -23,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$. Im oberen Zustand fehlen die Rotationsniveaus mit ungeraden K-Werten u. im unteren die mit geraden Quantenzahlen, woraus geschlossen wird, daß das S₂-Atom keinen Kernspin besitzt. (Ann. Physik [6] 3. 201—22. 1948. Pretoria, Nasionale Fisiese Labor.) W. KAUFMANN. 118

F. R. Merritt und C. H. Townes, *Stark-Effekt in Hochfrequenzfeldern*. In den letzten Jahren wurden mehrfach Verss. über den STARK-Effekt an mol. Absorptionslinien im Mikrowellenbereich gemacht. Der Effekt hängt bei Hochfrequenz von der Periode des STARK-Feldes ab, weil dann die Schwingungsdauer mit der Zeit vergleichbar wird, die ein einzelner Absorptionsprozeß erfordert. An die Stelle des gewöhnlichen STARK-Effektes tritt in diesen Fällen ein Spektr. mit veränderter Gestalt. Das Verh. der STARK-Komponenten bei verschied. Frequenzen ergibt sich als Lsg. der Wellengleichung für ein Mol. in einem Wechselfeld. Die experimentell an der J = 1 → 2 Linie von OCS beobachteten Aufspaltungen u. relativen Intensitäten stimmen gut mit den theoret. Ergebnissen überein. (Physic. Rev. [2] 73. 1249. 15/5. 1948. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) SCHOENECK. 121

Robert L. Carter und William V. Smith, *Sättigungseffekt in der Mikrowellenabsorption des Ammoniak*s. Gekürzte Wiedergabe der C. 1949. II. 1164 ref. Arbeit. (Physic. Rev. [2] 74. 123. 1/7. 1948. Duke Univ.) W. MAIER. 121

A. G. Smith, H. Ring, W. V. Smith und W. Gordy, *Mikrowellen-Spektren von Cyanhalogeniden*. Die 2 → 3-Rotationslinien des ClCN, 3 → 4 des BrCN u. 4 → 5 des JCN wurden mit Auflösung ihrer Hyperfeinstruktur untersucht. Keine Daten. (Physic. Rev. [2] 74. 123. 1/7. 1948. Duke Univ.) W. MAIER. 121

J. H. Van Vleck, *Theorie der Breite von Mikrowellenlinien in Kupfersalzen*. In einem Magnetfeld der Größenordnung 10³ Gauß zeigen Cu-Salze eine Resonanzabsorption im Mikrowellengebiet, die durch das magnet. Dipolmoment des Elektronenspins verursacht wird. Im Einkrystall hängt die Frequenz der Absorptionslinie in geringem Maße von der Orientierung des Magnetfelds gegenüber den Krystallachsen ab. Krystallpulver zeigt daher eine breitere Linie als der Einkrystall. In letzterem ist die Linienbreite allein durch die Kopplung der magnet. Dipolmomente bestimmt. Die Linienbreite für CuSO₄ · 5 H₂O konnte unter Benutzung des von KRISHNAN u. MOOKHERJI (C. 1939. I. 2142) u. von POLDER (C. 1942. II. 2004) gegebenen Krystallfelds berechnet werden. (Physic. Rev. [2] 73. 1249—50. 15/5. 1948. Harvard Univ.) W. MAIER. 121

J. H. Van Vleck, *Die Breite von Radiofrequenz-Absorptionslinien in Festkörpern*. In Krystallen ist die Breite der von magnet. Kernmomenten herrührenden Absorptionslinien hauptsächlich von der „dipolaren“ oder „magnet.“ Wechselwrkg. zwischen den verschied. Kernspins abhängig. Die resultierende Linienbreite wird quantenmechan. berechnet. Sie stimmt überraschend gut mit Messungen von PURCELL u. BLOEMBERGEN an CaF_2 überein. Die Rechnung liefert auch die Abhängigkeit der Breite vom Winkel zwischen dem angelegten konstanten Feld u. den kub. Hauptachsen. Andererseits sind die vom Elektronenspin herrührenden Absorptionslinien vieler paramagnet. Salze (Mikrowellenbereich) oft beträchtlich schmaler, als der Dipolmechanismus erwarten läßt. Diese Diskrepanz ist wahrscheinlich, wie Vf. zeigen kann, durch Austauschkopplung zwischen den Spins bedingt. Da die Austauschintegrale mit wachsendem Abstand rasch kleiner werden, liefert dieser Mechanismus auch die Erklärung dafür, daß zu schmale Linien hauptsächlich in Stoffen mit einer hohen Konz. paramagnet. Ionen gefunden werden. (Physic. Rev. [2] 73. 1229—30. 15/5. 1948. Harvard Univ.)

SCHOENECK. 121

Ss. W. Tscherdynzew, *Die optische Anisotrope von Phosphoren mit organischen Farbstoffen bei Belichtung mit polarisiertem Licht*. 1. Mitt. Feste Zuckersgg. organ. Farbstoffe ergeben bei Belichtung mit polarisiertem Licht polarisierte Lumineszenz von großer Dauer. Gemessen wurde der spektrale Verlauf des Effektes für Rodulin Orange NO bei Konz. von $2 \cdot 10^{-4}$ g/g u. Trypaflavin u. Benzoflavin mit $1,0 \cdot 10^4$ g/g. Die energet. Verhältnisse wurden berechnet. Der auftretende Dichroismus wurde größtmäßig durch die Vorstellung eines starr mit dem Mol. verbundenen Oscillators gedeutet. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 352—59. April 1948. Leningrad, Univ., Physikal. Inst.) HELMS. 125

Ss. W. Tscherdynzew und I. I. Wasserman, *Die optische Anisotropie von Phosphoren mit organischen Farbstoffen bei Belichtung mit polarisiertem Licht*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Der in mit organ. Farbstoffen sensibilisierten Zuckersgg. erregte Dichroismus wurde bei $T = 120, 135, 290^\circ \text{K}$ in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge gemessen u. gefunden, daß die Form der Spektralkurven prakt. dieselbe bleibt, die absol. Größe des Dichroismus hingegen bei Temp.-Erniedrigung ansteigt u. unter -50°C ist keine Abhängigkeit mehr vorhanden. Die von JABLONSKI angegebenen Energieniveaus können den Temp.-Gang erklären. Der Einfl. der Brownschen Drehbewegung auf den Dichroismus wird berechnet. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 18. 360—67. April 1948. Leningrad, Univ., Physikal. Inst.) HELMS. 125

Wilfrid R. Foster, *Günstige Aussichten für die Anwendung der Fluoreszenz von akzessorischen Zirkonmineralien*. Die beim Belichten des Minerals Zirkon mit UV-Licht zu beobachtende Fluoreszenz wird zur Prüfung von handelsüblichen Zirkon- u. anderen Mineralien, in denen Zr als Beimengung vorkommt, empfohlen. Die Fluoreszenz zeigt je nach geolog. Alter der Probe u. Herkunft aus magmat. oder sedimentären Lagern deutliche Unterschiede. Auf das Fluoreszenzverh. von Apatit u. anderen mit Zr vergesellschafteten auftretenden Mineralien wird hingewiesen. (Amer. Mineralogist 33. 196. März/Apr. 1948. Detroit, Mich., Champion Spark Plug Comp., Ceramic Div.)

K. FABER. 125

A₃. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

Chas. E. R. Bruce, *Der Übergang von der Glimm- zur Bogenentladung*. An Hand stroboskop. Aufnahmen wird nachgewiesen, daß der Übergang von der Glimm- zur Bogenentladung nicht immer ausschließlich von den an der Kathode herrschenden Bedingungen regiert wird. Es kommt vor, daß die positive Säule durchaus Bogencharakter hat, während an der Kathode alle Glimmbedingungen erhalten bleiben, oder daß sich der Übergang in der positiven Säule selbst vollzieht. (Nature [London] 161. 521—22. 3/4. 1948. Greenford, Middlesex, British Electrical and Allied Industries Res. Assoc.)

PIEPLOW. 131

C. Dodd, *Der Nachweis einer Erwärmung in flüssigen Dielektrika bei niederen Frequenzen*. In einem Viscosimeter nach ANDRADE u. DODD (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 187. [1946.] 299) wird die Durchflußzeit von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ durch einen engen rechteckigen Kanal auf $0,01\%$ genau gemessen. Wird die Fl. einem elektr. Wechselfeld von 20 kHz u. 50 kV/cm Amplitude ausgesetzt, so ist eine deutliche Erwärmung infolge dielekt. Verluste zu beobachten, aus der auf einen Verlustfaktor von $2 \cdot 10^{-2}$ geschlossen werden kann. Ein Gleichfeld von 40 kV/cm erzeugt keine nachweisbare Erwärmung. (Proc. physic. Soc. 61. 97—99. 1/7. 1948. London, Univ. Coll., Physics Dep.) W. MATER. 132

J. Shmoys, *Eine Bemerkung über die Reflexion an dielektrischen Strukturen in Hohlleitern*. Vf. zeigt, daß die reflektierende Wrkg. eines dielektr. Störkörpers von kleinem Querschnitt in einem Hohlleiter äquivalent ist der Wrkg. eines Brücken-kondensators in einer Paralleldrahtleitung von gleicher Impedanz, u. berechnet dessen Kapazität. (J. appl. Physics 19. 797. Aug. 1948. New York, New York Univ., Dep. of Physics.)

W. MAIER. 132

H. F. Church und C. G. Garton, *Elektrischer Durchschlag in organischer Isolation durch elektrochemische Reaktionen*. BERBERICH u. FRIEDMAN (C. 1949. II. 904) zeigten, daß die Haltbarkeit von Kondensatoren, deren Papier mit chlorierten KW-stoffen imprägniert war, durch geringe Zusätze von Chinonen, bestimmten arom. Nitroverb., Schwefel, arom. Azoverbb. u. Benzil verbessert wurde, u. führten diese „stabilisierende“ Wrkg. auf die Bldg. von Schutzschichten an den Elektroden, bzw. von Komplexverb. des Stabilisators mit sich bildendem Al-Chlorid zurück. Vff. vertreten dagegen die Ansicht, daß die Stabilisierung hauptsächlich auf einer Beseitigung des an der Kathode entstehenden H durch Oxydation beruht, dessen chem. Aktivität im naszierenden Zustand sie die entscheidende isolationszerstörende Einw. auf das Dielektrikum zuschreiben. Sie wiesen nach, daß Reduktionsprodd. verschied. Stabilisatoren in gebrauchten Kondensatoren festzustellen sind, daß die Verhältnisse bei Verwendung von Pt-Elektroden dieselben sind wie mit Al- oder Sn-Elektroden u. daß auch ungesätt. KW-stoffe als Stabilisatoren brauchbar sind. Zur Stabilisierung ist also jede Substanz brauchbar, die sich leicht red. läßt und weder in ursprünglicher noch in red. Form in Lsg. im Isoliermaterial merklich elektrolyt. dissoziiert. (Nature [London] 162. 301. 21/8. 1948. Greenford, Middlesex, Brit. Electrical and Allied Industries, Res. Assoc.)

W. MAIER. 132

E. Mollwo und F. Stöckmann, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxyd*. Es werden die Zusammenhänge zwischen lichtelektr. Leitung, Dunkelleitung u. opt. Absorption an zusammengesinterten ZnO-Schichten von einigen Hundertstel Millimeter Dicke behandelt. Vff. fanden im ZnO einen reinen Elektronenleiter, der auch zugleich die Vorteile der Alkalihalogenide (große Reinheit, Möglichkeit elektr. u. opt. Messungen) aufweist, so daß eine quantitative Behandlung der Vorgänge, bes. der nichtstationären lichtelektr. Ströme, möglich ist. Vff. beschreiben ein Verf. zur Herst. von zusammengesinterten ZnO-Schichten, die je nach den Herstellungsbedingungen verschied. stark gelb gefärbt sind. Die chem. Analyse ergab einen stöchiometr. Überschuß an Zn. Durch Erhitzen auf 1000° gehen die gelben Oxydschichten in rein weiße über, in denen chem. kein Zn nachzuweisen ist. Durch Vgl. zweier benachbarter Flächen der gleichen Schicht, von denen eine durch Erhitzen entfärbt wurde, bestimmten Vff. die zusätzliche Lichtabsorption. Die Absorptionskurven haben stets die gleiche Gestalt. Weiter wurde festgestellt, daß die elektr. Leitfähigkeit mit wachsender Lichtabsorption zunimmt. Eine Proportionalität zwischen Leitfähigkeit u. Absorptionskonstante wird für möglich gehalten. Auftretende Abweichungen bei kleineren Absorptionen werden mit der Entstehung von Übergangswiderständen, d. h. Rissen in der Schicht infolge Erhitzung in Zusammenhang gebracht. Bei weißen ausgeheizten Schichten, die mit Elektronen von einigen Tausend eV Energie bestrahlt wurden, konnte ähnliches Verh. beobachtet werden. Es trat Gelb- bis Braunfärbung auf, verbunden mit erhöhter elektr. Leitfähigkeit. Durch Erhitzen in strömendem H₂ ließ sich dagegen die Leitfähigkeit bei weißen Schichten zu sehr hohen Werten steigern, ohne daß sich Gelbfärbung zeigte. Es entstand vielmehr meist ein grauer Beschlag eventuell von koll. ausgeschiedenem Zn. Lichtelektr. Leitfähigkeit konnte an allen Schichten mit meßbarer Dunkelleitfähigkeit festgestellt werden. Es wurde eine mehr oder weniger starke Zunahme der Leitfähigkeit bei Belichtung mit blauem oder langwelligem UV-Licht festgestellt. Nach Ausschalten der Belichtung erfolgt der Stromabfall langsamer als der Anstieg. Der Gesamtverlauf läßt auf Überlagerung zweier zeitlich verschied. ablaufender Prozesse schließen. Der Stromanstieg zu Beginn der Belichtung erwies sich stets als der Bestrahlungsstärke u. der angelegten Spannung proportional. Bei in H₂ erhitzten Schichten ließ sich kein Zusammenhang zwischen lichtelektr.- u. Dunkelleitfähigkeit erkennen. Vff. stellten an allen untersuchten Schichten fest, daß das Maximum um so höher u. um so mehr nach längeren Wellen verschoben ist, je stärker die zusätzliche Absorption, d. h. die Gelbfärbung ist. (Ann. Physik [6] 3. 223—29. 1948. Göttingen, Univ., I. Physikal. Inst.)

E. JAHN. 135

E. Mollwo, *Quantitatives zur lichtelektrischen Leitung in Zinkoxyd*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. gelang es, die Dunkelleitfähigkeit von sehr dünnen ($\approx 0,1 \mu$) ZnO-Schichten um viele Größenordnungen zu variieren, wobei andere Parameter, die das elektr. Verh. von ZnO beeinflussen, offenbar konstant bleiben, indem die elektr. Leitfähigkeit durch Bestrahlung mit Elektronen im Hochvakuum verändert wurde. Zwischen Dunkelleit-

fähigkeit u. lichtelekt. Leitfähigkeit ergaben sich feste Beziehungen. Nach Elektronenbestrahlung läßt sich durch Zuführen bestimmter Mengen O₂ die Leitfähigkeit der ZnO-Schicht beliebig herabsetzen u. auf jedem Wert durch Abpumpen des O₂ festhalten, so daß stufenweise Verlauf u. Höchstwert des elektr. Stromes gemessen werden kann. Es wird angenommen, daß O₂ mit überschüssigem Zn reagiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt vom Partialdruck des O₂ ab u. ist kleiner, wenn eine schon öfter mit Elektronen bestrahlte Schicht benutzt wird, was auf Rekrystallisation der Schicht u. langsamere Diffusion des O₂ zurückzuführen ist. Bei dünnen ZnO-Schichten mit Dunkelleitfähigkeit wurden durch Bestrahlung mit violetterem oder UV-Licht reversible Leitfähigkeitssteigerungen hervorgerufen. Zwischen dem infolge der Leitfähigkeitssteigerung fließenden stationären lichtelekt. Strom i_L , dem Dunkelstrom i_0 u. der Bestrahlungsstärke B besteht die Beziehung: $i_L = \text{const. } i_0^2 \cdot B$. Für Stromanstieg beim Einschalten der Belichtung gilt: $(di/dt)_1 = \text{const. } i_0 \cdot B$ u. für den Stromabfall nach Ausschalten der Belichtung: $(di/dt)_2 = \text{const. } \cdot i_L^2 / i_0^{2/3}$. Langandauernde Lichteinstrahlung im Hochvakuum bei Schichten mit unmeßbarer Leitfähigkeit führt wie die bei Elektronenbestrahlung ebenfalls zu Leitfähigkeitserhöhung, die nur durch Einw. von O₂ beseitigt werden kann. Dieser Prozeß überlagert sich den reversiblen Leitfähigkeitssteigerungen bei Bestrahlung mit violetterem Licht u. UV. Die spektrale Verteilung dieser Leitfähigkeitserhöhung zeigt einen starken Anstieg nach kurzen Wellenlängen hin. (Ann. Physik [6] 3. 230–39. 1948. Göttingen, Univ., I. Physik. Inst.)

E. JAHN. 135

E. Mollwo und F. Stöckmann, *Eine quantitative Deutung der elektrischen und lichtelektrischen Leitfähigkeit von Zinkoxyd auf Grund des Massenwirkungsgesetzes.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird angenommen, daß bei Zimmertemp. leitendes ZnO stöchiometrisch überschüssiges Zn enthält, das in Zwischengitterplätzen eingebaut ist. Dieses dissoziiert therm. in Zn⁺-Ionen u. Elektronen. Durch Lichtabsorption wird vom Zn⁺ ein weiteres Elektron abgetrennt. Auf beide Vorgänge wird das Massenwirkungsgesetz sowie Gesetze der chem. Rk.-Kinetik angewendet. Vf. erhalten dadurch Beziehungen für die Konz. der freien Elektronen, die sich mit den experimentellen Beobachtungen decken. Die Tatsache, daß das Verhältnis der Stromdichten des lichtelekt. u. des Dunkelstromes sehr viel größer ist als das gemessene Verhältnis der Ströme, wird damit erklärt, daß nur an der Oberfläche der Kristallite oder an einer anderen energet. ausgezeichneten Stelle das Zn⁺ nach Lichtabsorption ein Elektron abspalten kann. (Ann. Physik [6] 3. 240–54. 1948. Göttingen, Univ., I. Physik. Inst.)

E. JAHN. 135

Heinz Pick, *Über lichtelektrische Leitung am Bleisulfid.* Die Unters. wurden an einem PbS ausgeführt, das eine bes. hohe Lebensdauer der lichtelekt. Elektronen u. dadurch eine bes. hohe Empfindlichkeit besitzt. Die PbS-Schichten wurden als spiegelnde Ndd. aus einer chem. Füllungsrlk. erhalten (Thioharnstoff, Pb-acetat, NaOH u. H₂O bei 50° C). Die so hergestellten Präpp. erhielten offenbar in das Gitter eingebaute opt.-akt. Störstellen. Zur Bestrahlung diente unzerlegtes Licht einer W-Bandlampe (100 Watt). Es tritt hohe lichtelekt. Empfindlichkeit zwischen 0,3 u. 3,5 μ auf. Die Messungen wurden bei +20°, +2°, -30°, -55°, -80°, -110° u. -170° ausgeführt. Bei tiefen Temp. ist der Anteil der lichtelekt. Elektronen am Gesamtbestand größer als bei hohen. Die Empfindlichkeit ist bei hohen Temp. klein u. prakt. konstant; bei tiefen Temp. ist sie zunächst groß u. nimmt dann mit zunehmender Bestrahlungsstärke ab. Der Zusammenhang zwischen Bestand an lichtelekt. Elektronen u. Bestrahlungsstärke wird durch eine empir. Formel vom Vf. quantitativ erfaßt. Er stellt weiter fest, daß mit sinkender Temp. die Grenze der lichtelekt. Empfindlichkeit um einige 0,1 μ nach längeren Wellen hin verschoben wird, während sonst beim Photoeffekt gerade entgegengesetzte Verschiebung beobachtet wird. Aus den An- u. Abklingkurven geht hervor, daß durch Abkühlung u. Vermeidung von Vorbelichtung eine Empfindlichkeitssteigerung hervorgerufen wird, die der vergrößerten Lebensdauer der lichtelekt. Elektronen (bzw. Elektronenfänger) zuzuschreiben ist. Vf. gelangt zu der Vorstellung, daß die lichtelekt. Elektronen sowohl durch ihre eigenen Ursprungsorte als auch (mit einer anderen Wahrscheinlichkeit) durch die Entstehungsorte der therm. abdissoziierten Elektronen wieder eingefangen werden können. Die Lebensdauer nimmt mit der Bestrahlungsstärke, d. h. dem Elektronenbestand, ab. (Ann. Physik [6] 3. 255–69. 1948. Göttingen, Univ., I. Physik. Inst.)

E. JAHN. 135

I. W. Motschan, *Die elektrische Leitfähigkeit des Systems Zink-Antimon.* Gleichzeitig nach der Meth. von WEKSCHEINSKI im Vakuum aufgedampfte Schichten von Sb u. Zn, wobei nach Ansicht des Vf. die intermetall. Verb. SbZn entsteht, zeigen eine gegenüber den reinen Metallen bis um das 10⁶fach verringerte Leitfähigkeit. Breite der verbotenen Zone (Dissoziationsenergie) von SbZn 0,6 eV. (Журнал Технической Физики

[J. techn. Physics] 18. 1485—93. Dez. 1948. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 135

W. P. Shuse, I. W. Motschan und Ss. M. Rywkin, *Lichtelektrische Leitfähigkeit einiger intermetallischer Verbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird die spektrale Verteilung der lichtelektr. Leitfähigkeit von nach der Meth. von WEKSCHINSKI aufgedampften ZnSb- u. Mg₃Sb₂-Schichten gemessen. Maximum für ZnSb bei rund 0,85 μ; für Mg₃Sb₂ bei 0,80 μ (in willkürlicher Einheit); für ZnSb bei 1,7μ 12%; für Mg₃Sb₂ bei 1,5 μ ~ 0% der maximalen lichtelektr. Leitfähigkeit. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 1494—97. Dez. 1948. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 135

Ss. W. Wonsowski, *Theorie des Ferromagnetismus binärer Schmelzen*. Die Abhängigkeit des CURIE-Punktes von den Konz. u. von den Atomabständen der Gemischkomponenten wird nach quantentheoretischer Meth. ermittelt. Bei tiefen Temp. verhalten sich die binären Systeme betreffs der spontanen Magnetisierung wie reine Metalle. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 131—44. Febr. 1948. Swerdlowsk, Inst. für Physik der Metalle der Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KIRSCHSTEIN. 137

Ss. W. Wonsowski, *Über Besonderheiten der Veränderung des Widerstandes im Magnetfeld bei einigen ferromagnetischen Schmelzen*. Ein Vers. zur Erklärung der Tatsache, daß im Gegensatz zu Fe, Co u. Ni bei Legierungen der THOMSONSCHE Längs- u. der Quereffekt beide negatives Vorzeichen haben (vgl. BATES, Proc. Phys. Soc., 58. [1946.] 153). (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 145—48. Febr. 1948. Swerdlowsk, Inst. für Physik der Metalle der Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KIRSCHSTEIN. 137

A. G. Kalaschnikow, *Die Veränderung der Restinduktion eines Magneten in verschiedenen Medien*. Es wird ein Meßverf. angegeben, um die bisher wenig untersuchte Regel, nach der sich die Induktion eines permanenten Magneten in einem Medium $\mu \neq 1$ verändert, zu bestätigen. Die Gleichung $\Delta \Phi = \text{const.} \cdot \kappa$ wird kurz abgeleitet und erweist sich für die experimentellen Daten als zutreffend. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR]. [N. S.] 62. 771—74. 21/10. 1948. Geophys. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KIRSCHSTEIN. 137

Je. Ss. Borowik und B. G. Lasarew, *Über den Einfluß der Form auf den Widerstand von Bi-Einkristallen im magnetischen Feld*. An drei Paaren von Metallstücken, von denen eins quaderförmig u. eins ein Plättchen von 0,1 bzw. 0,5 mm Dicke ist, wird der Widerstand in Abhängigkeit vom Winkel zwischen Magnetfeld (~ 3000 Gauß) u. den geometrischen Achsen der Metallstücke gemessen. Bei Temp. zwischen 2,3 u. 78° K werden verschied. Kurvenformen beobachtet, u. zwar unter 20° ein tiefes Minimum für den Fall, daß das Magnetfeld parallel zur Plättchenebene gerichtet ist. Im Quader ist bei denselben Temp. der Widerstand unabhängig von der Richtung des Magnetfeldes. Die Möglichkeit, daraus die freie Weglänge der Elektronen im Metall zu berechnen, wird nur kurz angedeutet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR]. [N. S.] 62. 611—14. 11/10. 1948. Charkow, Phys.-Techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) KIRSCHSTEIN. 137

I. G. Fakidow, *Der Halleffekt in flüssigem Rubidium*. Der Halleffekt wird nun auch für reines Rb bestätigt; die HALL-Konstante beträgt bei 35° ($-4,2 \pm 0,5$) $\cdot 10^{-4}$. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 123—25. 11/11. 1948. Inst. für Metallphysik der Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für elektr. Erscheinungen.) KIRSCHSTEIN. 137

A₄. Thermodynamik. Thermochemie.

Malcolm Dole, *Statistische Thermodynamik der Sorption von Dämpfen durch feste Körper*. Die ursprünglich von FOWLER u. GUGGENHEIM begonnene statist. Behandlung der Sorption von Dämpfen wird durch Einbeziehung von verschied. Adsorptionswärmen in den einzelnen Adsorptionsschichten verallgemeinert. Die Bedingungen, die zu einer linearen Isotherme führen, werden besprochen, ebenso verschied. Modifikationen der Gleichung von BRUNAUER, EMMETT u. TELLER (C. 1940. I. 1477). Der Fall für die gegenseitige Beeinflussung der adsorbierten Moll. in der gleichen Schicht wird ebenfalls berücksichtigt. (J. chem. Physics 16. 25—30. Jan. 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) SCHÜTZ. 146

W. Świętoslawski und W. Tomassi, *Einleitende Untersuchung über die Anwendung der Vergleichsmethode zur Bestimmung der Koeffizienten der Schmelztemperaturänderungen in Abhängigkeit vom Druck*. Ausführliche Beschreibung der Methode. Zwischen 1 u. 48 at wurde für dt/dp für *Bzl.* der mittlere Wert 0,033° C/at gefunden. (Vgl. auch C. 1940. II. 2439.) (Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 22. 105—11. 1948. Warschau, TH, Labor. f. physikal. Chemie.) FREYTAG. 147

Arthur S. Iberall, *Das wirksame „Gamma“ bei der isentropischen Ausdehnung realer Gase*. Bei der isentrop. Ausdehnung eines realen Gases ist die Beziehung $p \cdot v^\gamma = \text{const.}$ nicht exakt. Es wird daher ein Exponent α , das wirksame „Gamma“, abgeleitet, der in Beziehung zum Verhältnis der spezif. Wärmen steht u. die Benutzung der Gleichung $p_0 \cdot v_0^\alpha = p_1 \cdot v_1^\alpha$ bei der isentrop. Expansion zwischen beliebigen Drucken gestattet. Der Exponent kann aus dem Anfangszustand des Gases, dem Expansionsverhältnis, der Zustandsgleichung u. Werten über die Abhängigkeit der spezif. Wärme von der Temp. berechnet werden. (J. appl. Physics 19. 997—99. Nov. 1948. Washington, D. C., National Bureau of Standards.) SCHÜTZA. 149

Ss. S. Roginski und T. F. Zelinskaja, *Experimentelle Prüfung der Theorie der überschüssigen freien Energie*. III. Mitt. Oxydationsreaktionen an Nickeloxyd bei tiefen Temperaturen. (Vgl. ROGINSKI, Acta physicochim. URSS 4. [1936.] 729.) Vff. stellen wie früher (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 18. [1944.] 477) NiO durch Zerlegung von NiCO₃ in der Hitze her, untersuchen unter verschied. Bedingungen den Reaktionsprozeß $2 CO + O_2$ an NiO u. geben ein Reaktionsschema. Der Einfl. von ΔF kann unter keinen Umständen durch eine Änderung der spezif. Oberfläche erklärt werden. Es ändert sich nicht die Größe, sondern die Eig. der Oberfläche. Die Aktivität wächst monoton u. stark mit ΔF . Die von MASSLJANSKI, SCHNEJERSSON u. LATSCHEINOW (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem. 14. [1940.] 1260 u. 1301) festgestellte Grenze dürfte auf der Erreichung eines Diffusionsgleichgewichtszustandes und nicht auf dem Fehlen der Möglichkeit einer weiteren Zunahme von ΔF beruhen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 1360 bis 1373. Nov. 1948. Moskau, Inst. f. phys. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 152

L. I. Rubinstein, *Zur Frage des Prozesses der Wärmeausbreitung in heterogenen Medien*. Für ein System mit beliebig vielen Komponenten wird eine Verallgemeinerung der FOURIERSchen Wärmeleitungsgleichung angegeben. für ein zweikomponentiges dazu noch die Lösung der ersten u. der zweiten Randwertaufgabe für einen Halbraum u. für einen Ausschnitt $0 \leq x \leq 1$. (Известия Академии Наук СССР. Серия Географическая и Геофизическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géogr. géophysique] 12. 27—45. 1948.) KIRSCHSTEIN. 158

A. Ss. Predwoditelew, *Über einige invariante Größen in der Theorie der Wärmeleitfähigkeit und der Zähigkeit von Flüssigkeiten*. In vorliegender theoret. Arbeit wird die Meth. der adiab. Invarianten (THOMSON, EHRENFEST) u. der mechan. Ähnlichkeit auf einige Fälle angewendet u. in Tabellen die Anwendung zweier Gesetze der Wärmeleitfähigkeit von Fll. an Daten der Literatur erläutert. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 339—48. März 1948. Moskau, Univ., Inst. f. Physik.) AMBERGER. 158

Gerald Palmer, *Die Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten*. Das anomale Verh. assoziierter Fll. in bezug auf die Wärmeleitfähigkeit wird auf Grund der Theorie der Wasserstoffbindung qualitativ gedeutet. Es wird eine Gleichung für die Wärmeleitfähigkeit entwickelt, die gegenüber den bisher gebräuchlichen Gleichungen zusätzlich noch die TROUTONsche Konstante enthält, mit der es ermöglicht wird, auch für assoziierte Fll. zu befriedigenden Werten zu kommen. Die Anwendbarkeit der Gleichung wird an 48 verschied. Fll. demonstriert. Die Fehlergrenze der errechneten Werte gegenüber den Literaturwerten beträgt im Mittel nur 8,8%. Tabellen u. Kurven erläutern die Ergebnisse. (Ind. Engng. Chem. 40. 89—92. 14/1. 1948. Rochester, N. Y., Univ.) NOWOTNY. 158

Marcel Devienne, *Einfluß von Feuchtigkeit auf die Wärmeleitfähigkeit körnigen Materials*. Zur Unters. des Einfl. von Feuchtigkeit auf die Wärmeleitfähigkeit körnigen Materials wurden Quarzkügelchen von 3,3 mm Durchmesser in einen Metallzylinder in ein temp.-konstantes Bad getan. Aus dem zeitlichen Verlauf der Temp. in der Zylindermitte kann auf die Wärmeleitfähigkeit geschlossen werden. Sind die Quarzkügelchen von trocken bzw. nicht wasserdampfgesätt. Luft umgeben, so ergibt sich eine Wärmeleitfähigkeit von $0,000418 \text{ cal cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} (\text{°C})^{-1}$. Tritt aber Kondensation von Wasserdampf ein, so erhöht sich die Wärmeleitfähigkeit anfangs stärker, mit zu-

nehmender Kondenswassermenge weniger, um bei völliger Füllung des Zylinders mit W. den 3,72fachen Wert der Wärmeleitfähigkeit bei Ggw. trockner Luft zu erreichen. Aus der Vorstellung, daß sich das W. vorwiegend an den Berührungspunkten der Kugeln untereinander befindet, wird eine quantitative Beziehung zwischen Wärmeleitfähigkeit u. kondensierter Wassermenge abgeleitet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1512—13. 10/5. 1948.)

SCHÜTZ. 158

A₅. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

C. J. Boner, *Thixotrope Eigenschaften von Seifen-Kohlenwasserstoff-Systemen*. Systeme aus Seifen u. Mineralölen, die Seifen einwertiger Metalle enthalten, sind während eines Zeitraumes von 70 Min. weniger thixotrop als solche mit Seifen 2- u. 3wertiger Metalle. Letztere zeigen größere Thixotropie bei kurzen Zeiträumen. Systeme mit Seifen von Metallen mit niedrigem Atomgewicht sind thixotroper als solche mit Seifen von schweren Metallen. (J. phys. Colloid Chem. 52. 1383—90. Nov. 1948. Kansas City, Miss., Battenfeld Grease and Oil Corp.)

W. BROSER. 163

Eric Hutchinson, *Filme auf Öl-Hasser-Grenzflächen* 1. Mitt. Vf. unterscheidet Filme, die sich entweder durch Adsorption oder einfaches Ausbreiten bilden u. untersucht adsorbierte Filme von aliph. Alkoholen u. Säuren auf Bzl.-W.-Grenzflächen. Nach Vgl. der verschied. Methoden zur Messung der Grenzflächenspannungen kommt er zu dem Resultat, daß die „ruhende Blasen“-Meth. die beste ist. Auch die „Tropfen-Vol.“-Meth. ergibt reproduzierbare Werte, die innerhalb 0,2 Dyn/cm mit der ersten übereinstimmen, wenn zwischen den einzelnen Komponenten keine wesentliche chem. Rk. stattfindet. Außer den Grenzflächenspannungen bei 23° C mißt Vf. noch die Gefrierpunktserniedrigungen der Bzl.-Lsgg. verwendeter Substanzen (n-Capron-, n-Capryl-, n-Caprin-, Laurinsäure, Hexanol, n-Octanol, n-Decanol, Lauro). Anschließend folgt eine mathemat. Auswertung der Messungen nach Gleichungen von GUGGENHEIM, ADAM u. GIBBS: Berechnung des Oberflächendruckes u. der Fläche der Moll. u. die graph. Abhängigkeit dieser beiden Größen. Die Fettsäuren ergeben Kurven mit einem Knickpunkt, wie z. B. Myristinsäure auf einer W.-Oberfläche bei 25° C, die bei den höchsten verwendeten Drücken einen Flächenbedarf von ungefähr 40 Å² einnimmt. Die Alkohole scheinen im Oberflächenfilm mehr kondensiert zu sein als die entsprechenden Säuren u. haben einen Flächenbedarf von ungefähr 20 Å². (J. Colloid Sci. 3. 219—34. Juni 1948. Palo Alto, Calif., Stanford Univ., Dep. of Chem.)

JÄGER. 166

Eric Hutchinson, *Filme auf Öl-Wasser-Grenzflächen*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Nachdem in der vorst. Arbeit die Grenzflächenspannungen gegen W. bei einer Reihe von Fettsäuren u. Alkoholen in Bzl.-Lsgg. untersucht wurden, gilt diese Arbeit den höheren Homologen, sowie dem Einfl. von Änderungen der Temp. u. des Lösungsmittels. Die Grenzflächenspannungen wurden bei 10,25 u. 40° C von Capryl-, Myristinsäure, Cetyl- u. n-Oktylalkohol in Bzl., Cyclohexan, Nitrobenzol u. Tetradekan gemessen. In vorliegenden Vers. wird meist die „Tropfen-Vol.“-Meth. angewendet, die gut übereinstimmende Resultate mit der „ruhenden Blasen“-Meth. wie auch mit denen nach der „Ring“-Meth. ergibt. Die Messungen bestätigen die Hypothese, daß in einem Grenzflächenfilm die polare Gruppe in der Grenzfläche verankert ist u. die KW-stoffkette in die Lösungsm.-Phase (Öl) hineinragt. Veränderungen der Kettenlänge zeigen wenig Einfl. auf die Eig. des Films, desgleichen Temp.-Änderungen (Vers. mit n-Oktylalkohol u. n-Caprylsäure bei 10° u. 40° C). Ein wichtiger Faktor ist dagegen die Kohäsion zwischen Lösungsm.-Moll. u. den KW-stoffketten der Film-Moll., die letzteren scheinen sich, selbst bei hohen Drücken, eher von Lösungsm.-Moll. als von den gleichen zu umgeben. Die Vers. in den verschied. Lösungsmm. zeigen ferner, daß die seitliche Adhäsion der Filme in den Öl/W.-Grenzflächen eher größer als kleiner wie in Luft/W.-Oberflächen ist. (J. Colloid Sci. 3. 235—50. Juni 1948. Palo Alto, Calif., Stanford Univ., Dep. of Chem.)

JÄGER. 166

Michael Wales, J. W. Williams, J. O. Thompson und R. H. Ewart, *Sedimentationsgleichgewichte polydispenser, nicht idealer Lösungen*. (Vgl. auch C. 1946. I. 572.) Die Lage u. Ausbildung des Sedimentationsgleichgewichtes polymerer Stoffe in der Ultrazentrifuge (I) werden eingehend theoret. erläutert u. die Vorteile dieses Verf. hervorgehoben, welches gestattet, gleichzeitig das durchschnittliche Mol.-Gew. u. dessen Verteilungsfunktion aufzunehmen. Die Geschwindigkeit des Rotors der SVEDBERG-I wird mittels eines Atroboscops genau bestimmt. Eine verbesserte Meth. zur experimentellen Best. der Grenzen des Integrals über dc/dx wird gegeben. Es werden die Lsgg. eines Polystyrols, das bei 60° mit 0,13% Zusatz an Benzoylperoxyd unter Luftabschluß in 11½ Stdn. hergestellt wurde, in Butanol gemessen. Die erhaltenen Werte sollen den Meßergebnissen der osmometr., viskosimetr. u. opt. Meth. überlegen sein. Aus den erhaltenen Mol.-Gew.-Verteilungskurven werden Schlüsse auf den Ablauf der Polymeri-

sation gezogen. So folgern Vff., daß während dieser Rk. nur 10% des Peroxyd verbraucht worden seien, die Anfangsgeschwindigkeit nahezu konstant sei u. daß der Kottenabbruch durch eine Rk. 2. Ordnung, eine Disproportionierung erfolge. Die nach den üblichen Verf. erhaltenen Harzen ähnliche u. vielseitige Adsorptionsmittel her. Das Adsorbens nimmt dabei die Eigg. des Primäradsorbats an u. bildet im alkal. Milieu Salze mit Kationen oder Basen, die man als „Secundäradsorbate“ bezeichnen kann, u. die in saurem Milieu sich eluieren lassen, wodurch die Benutzung organ. Eluierungsmittel entfällt. Analoges gilt für zu adsorbierende Stoffe mit Säurenatur. Am Beispiel der Adsorption von *5-Aminoacridin* an mit Ölsäure vorbehandelten Kohleproben unter Mitt. der Adsorptionskurven wird das Verf. erläutert. (Nature [London] 162. 372—73. 4/9. 1948. Melbourne.) WIECHERT. 174

D. E. Weiss, *Ein neues Verfahren zur Herstellung von Adsorbentien für die Chromatographie*. Durch Adsorption einer oberflächenakt. oder in W. unlösl. Säure als Primäradsorbat an Adsorptionsmitteln wie Tonerde, Aktivkohle oder Ruß, stellt Vf. den ionenaustauschenden Harzen ähnliche u. vielseitige Adsorptionsmittel her. Das Adsorbens nimmt dabei die Eigg. des Primäradsorbats an u. bildet im alkal. Milieu Salze mit Kationen oder Basen, die man als „Secundäradsorbate“ bezeichnen kann, u. die in saurem Milieu sich eluieren lassen, wodurch die Benutzung organ. Eluierungsmittel entfällt. Analoges gilt für zu adsorbierende Stoffe mit Säurenatur. Am Beispiel der Adsorption von *5-Aminoacridin* an mit Ölsäure vorbehandelten Kohleproben unter Mitt. der Adsorptionskurven wird das Verf. erläutert. (Nature [London] 162. 372—73. 4/9. 1948. Melbourne.) HENTSCHEL. 177

H. J. Lennartz, *Zur chromatographischen Adsorptionsanalyse von isomorphen Substanzgemischen*. Bei den para- u. 2,4-Dinitrophenylhydrazon-Derivv. ließen sich an Al_2O_3 , an dem sie aus Bzn.-Bzl.-Lsg. gut adsorbiert werden, nicht trennen: 1. sämtliche isomorphen Substanzpaare; 2. alle Derivv. der aliph. Aldehyde u. Ketone, die sich nicht wesentlich durch die Länge ihrer Ketten unterscheiden. Dagegen ließen sich mit Ausnahme des Gemisches Azobenzol-Stilben folgende isomorphen Gemische gut trennen: *Azobenzol-Dibenzyl*; *Azobenzol-Tolan*; *Tolan-Stilben* u. *Stilben-Dibenzyl*. Allg. Anhaltspunkte für die chromatograph. Trennbarkeit isomorpher Substanzen scheinen somit nicht zu bestehen. (Z. analyt. Chem. 128. 271—75. 1948. Innsbruck, Pharmakognost. Inst.) HENTSCHEL. 177

H. J. Lennartz, *Zur Bestimmung der Adsorptionsmittelreihe bei der chromatographischen Adsorptionsanalyse*. Eine Reihe gebräuchlicher Adsorptionsmittel wird nach der Wanderungsgeschwindigkeit der Testfarbstoffe *Sudanrol* u. *p-Aminoazobenzol* (in Benzinlsg.) auf ihre Aktivität für die echte Adsorption oder Additionsadsorption geprüft. Dabei ergab sich folgende Reihe abnehmender Aktivität: Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, Calciumsulfat, Calciumoxyd, Talk, Calciumphosphat, Calciumcarbonat (leviss.), Calciumcarbonat (präcip.) u. Milchzucker. (Z. analyt. Chem. 128. 275—79. 1948. Innsbruck, Pharmakognost. Inst.) HENTSCHEL. 177

A. L. Rotinjan, *Die Kinetik des Aufquellens von Steinkohlen in Pyridin*. Im Gegensatz zu KUSNETZOW u. ДУВСК (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. [1947.] 976) schlägt Vf. eine Gleichung $dx/dt = A/x - B$ (x Pyridinmenge, in der Zeit t von 1 g Kohle absorbiert) vor, die die Kinetik des Aufquellens sowohl „alter“ als auch „junger“ Kohlen gut beschreibt. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 751—54. Juli 1948.) AMBERGER. 178

Je. N. Tewelowski, *Über die Koagulation von Aerosolteilchen in einer turbulenten Atmosphäre*. Die theoret. Überlegungen von SITON (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 135. [1932.] 143) über den Koef. der turbulenten Diffusion wurden experimentell bestätigt. Darüber hinaus wurde mit Hilfe des Ultramikroskops die Teilchengröße in einer sich ausbreitenden Rauchwolke untersucht; sie wächst auf 1000 m auf das Doppelte. Bei der Koagulation werden zwei Komponenten unterschieden, die durch die mol. u. durch die turbulente Bewegung bedingt sind. Der Geschwindigkeitskoef. der turbulenten Koagulation ist der 3. Potenz des Diffusionskoef. proportional. (Известия Академии Наук СССР. Серия Географическая и Геофизическая [Bull. Acad. Sci. USSR, Sér. géogr. géophysique.] 12. 7—19. 1948.) KIRSCHSTEIN. 180

A₆. Strukturforschung.

B. v. Borries, *Die energetischen Daten und Grenzen der Übermikroskopie*. 5. u. 6. Mitt. über Intensitätsverhältnisse am Übermikroskop. Nach einer Aufzählung der der Übermikroskopie gesetzten Grenzen werden die drei energet. Grenzen eingehend erörtert u. als Dosisgrenze der Objektbelastung (Ionisierungsgrenze), Leistungsgrenze der Objektbelastung (Erwärmungsgrenze) u. Lichtstärkengrenze des Abbildungsstrahls bezeichnet. (Optik [Stuttgart] 3. 321—79; 389—412. 1948. Berlin-Siemensstadt, Labor. für Elektronenoptik d. Siemens & Halske AG.) v. BORRIES. 181

Manfred von Ardenne, *Über eine neue Einrichtung am Universal-Elektronenmikroskop zur fast vollständigen Vermeidung der thermischen Objektbelastung*. Vf. behandelt eingehend das Problem der Objektzerheizung im Elektronenmikroskop durch den abbildenden Kathodenstrahl. Die früher vorgeschlagene Wasserstoffatmosphäre in Verb. mit der Objektreaktionskammer nach v. ARDENNE (Druck bis zu 1 Torr) führt nur teilweise zu einer Kühlung, da die kühlende Wrkg. des H₂ z. T. durch die ionisierende Wrkg. der Kathodenstrahlen im H₂ aufgehoben wird. Erst bei gleichzeitiger Anwendung des Prinzips der Feinvorblende (Durchmesser 6 μ) gelingt eine wirksame Kühlung des Objektes. Die Wrkg. dieser Blende besteht in der Abschirmung des Objektes gegen die sek. entstehenden Ladungsträger sowie bes. darin, daß nur der unmittelbar abzubildende Teil des Objektes von Elektronen beschossen u. damit erwärmt wird. Durch Prüfungen an feinsten Bi-Kristallen kann gezeigt werden, daß die Elektronendichte am Objekt auf den 60fachen Betrag gesteigert werden darf, bis die gleiche Temp.-Erhöhung eintritt. (Kolloid-Z. 111. 22—30. Okt. 1948. Berlin, Forschungslabor. für Elektronenphysik.) REUSSE. 181

Z. L. Minz, *Röntgenographische Methode zur Bestimmung der Kornseigerung*. Zur Unters. der Kornseigerung nach der Pulvermeth. wurde das Syst. Cu-Sn gewählt, bei dem der Sn-Geh. sich durch eine starke Gitterkonstantenänderung im Cu(Sn)-Mischkristall bemerkbar macht. Bei mittleren Abkühlungsgeschwindigkeiten entwickelte sich hinreichend grobes Korn, das noch die Konz.-Unterschiede des Kristallisationsvorgangs aufwies. Die dadurch hervorgerufene Linienverbreiterung geht bei Diffusionsglühen wieder zurück. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 48—51. Jan. 1948. Allunions Inst. für Luftfahrtwerkstoffe.) SCHUBERT. 181

W. J. Taylor, *Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf die Röntgenkristallstrukturanalyse*. Die Meth. der kleinsten Quadrate wurde von HUGHES in numer. Form zur Präzisierung der Atomkoordinaten angewandt. Es lassen sich jedoch die Normalgleichungen in einer analyt. Form erhalten, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet ist. Die speziellen Gleichungen für Translation oder Rotation starrer Atomgruppen innerhalb der Elementarzelle können hergeleitet werden. Die Meth. wird mit dem „steepest descents“-Vorschlag von BOOTH verglichen, wobei sich zeigen läßt, daß die Meth. der kleinsten Quadrate nicht nur in den Endstadien der Analyse anwendbar ist, sondern wenigstens bis zu einem gewissen Grad als Ersatz für die trial-error-Meth. in den Anfangsstadien der Analyse benutzt werden kann. (Physic. Rev. [2] 73. 1262—63. 15/5. 1948. Ohio, State Univ.) SCHUBERT. 181

A₇. Gleichgewichte. Kinetik.

T. A. Popowa, *Ein Versuch zur Konstruktion von Isothermen in kondensierten Systemen*. Die vom Vf. abgeleiteten Gleichungen zwischen der Liquidustemp., dem E. der Komponenten u. ihren Molenbrüchen werden zur Berechnung der EE. von bin. u. tern. Mischungen solcher Stoffe benutzt, die ununterbrochene feste Lsgg. mit einem Maximum oder Minimum bilden oder bei denen keine feste Lsg. vorkommt. Die experimentellen Werte stimmen mit den berechneten (8—9 Werte zwischen 0 u. 100 Mol-% von sowohl organ. als auch anorgan. Stoffen) gut überein. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 255—60. Febr. 1948. Moskau, Staatl. Wiss. Forschungsinst. für Glas, Phys.-Chem. Labor.) HELMS. 221

Clyde Berg und Art. C. McKinnis, *Der Einfluß der Temperatur auf die Aktivitätskoeffizienten in flüssiger Phase*. Zur Berechnung der Aktivitätskoeff. γ von Fll. in einem größeren Temp.-Bereich bis zum krit. Punkt wird im Anschluß an HILDEBRAND die Gleichung abgeleitet: $\log \gamma = K \left(\frac{1 - T_R}{T_R} \right)^{0,43}$, wobei K eine Konstante u. T_R die red. Temp. bedeutet. Damit das Syst. vollständig definiert ist, müssen die Aktivitätskoeff. für eine bestimmte Temp. bekannt sein. Die Gleichung eignet sich zur Berechnung des Dampfdrucks der Komponenten einer idealen Lsg. u. kann auch begrenzte Anwendung bei der Behandlung mancher Lsgg. mit assoziierten Fll. finden. Ihre Brauchbarkeit wird an den beiden Systemen *Athan-Acetylen* u. *A.-W.* nachgeprüft. (Ind. Engng. Chem. 40. 1309—11. Juli 1948. Los Angeles, Calif. Union Oil Co.) HENTSCHEL. 221

James F. Coyle und George Goldfinger, *Ein Trübungsmesser zum Bestimmen der Löslichkeit von schwer löslichen Flüssigkeiten*. Das Messen der Löslichkeit schwach lösl. Fll. bei Vorliegen von kleinen Grenzflächenspannungen geschieht durch Messen des an derartigen Fll. gestreuten Lichtes. Trägt man das Streulicht gegen %-Geh. der zugegebenen Lsg. auf, so zeigt sich im Augenblick des Auftretens von Tropfen ein plötzlicher Anstieg des Streulichtes. Vff. benutzten einen 1 l-Rundkolben, in dem ein Thermo-

regler u. ein Tauchsieder eingebaut waren. Für Luftfreiheit wurde gesorgt. Das Syst. wurde in einem innen geschwärtzten Holzgehäuse untergebracht. Eine Photozelle wurde so angebracht, daß das Licht, durch eine vorgesezte Küvette gekühlt, nach dem Durchgang durch die zu untersuchende Fl. direkt auf sie fiel, eine zweite Photozelle war um 90° versetzt. Zum Messen diente ein Potentiometer, mit dem beide Photozellen in Kompensationschaltung verbunden waren. Mit diesem App. wurde die Löslichkeit monomerer Stoffe im W. u. Seifen-Lsgg. bestimmt. (Science [New York] 107. 453. 30/4. 1948. Buffalo, Univ., Dep. of Chem.) ROEDER. 221

Arnold Münster, *Über die statistische Mechanik regulärer und irregulärer Lösungen.* Es wird eine Meth. entwickelt, die unter gewissen Voraussetzungen eine näherungsweise Berechnung der Verteilungsfunktion fl. Gemische von beliebig vielen Komponenten beliebiger Mol.-Größe u. -Gestalt ermöglicht. Vorausgesetzt wird, daß 1. eine Komponente, das Lösungsm., zu mehr als 50% der Gesamtm. vorhanden ist, 2. die Moll. des Lösungsm. nicht größer als die der übrigen Komponenten u. annähernd kugelförmig sind, 3. zwischen den Moll. keine weitreichenden Kräfte auftreten. Das Ergebnis wird auf die Probleme der streng regulären bin. Lsg. sowie der mono- u. polydispersen Lsg. hochpolymerer Fadenmoll. angewandt. Im letzteren Falle ergibt sich, daß die thermodynam. Eigg. im allg. von der Verteilung der Polymerisationsgrade abhängen. (Z. Naturforsch. 3a. 158—72. März 1948. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.)

SCHOENECK. 224

W. K. Sementschenko und M. I. Schachparonow, *Nachprüfung einer allgemeinen Löslichkeitsgleichung.* (Vgl. Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 20. [1946.] 1149.) Für den Molenbruch c' einer Komponente einer bin. Mischung in einer

der beiden Phasen gilt die Gleichung $c' = \frac{c'' e^{-\frac{\Delta}{kt}}}{1 + \left(e^{-\frac{\Delta}{kt}} - 1 \right) \cdot c''}$, wobei c'' der Molen-

bruch der zweiten Phase u. Δ das immer negative „verallgemeinerte Moment“ ist, das mit dem mol. Kraftfeld der Moll. zusammenhängt. Daher wird für die Nachprüfung obiger Gleichung an dem Material von SEIDELL Δ proportional der Dielektrizitätskonstanten gesetzt. c_1 gegen Δ aufgetragen ergibt Kurven mit Maxima, die durch die experimentellen Daten bestätigt werden. Untersucht werden Verbb. der arom. u. Fettreihe, schwache u. starke Elektrolyte u. Elemente mit u. ohne Dipolmoment bei Temp. von 15—40° C u. verschied. moll. Konzentrationen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 243—54. Febr. 1948. Moskau, Lomonossow-Univ., Labor. für Physik der Lösungen.) HELMS. 224

B. Anorganische Chemie.

Hermann Lux, *Reaktionen im Schmelzfluß.* 2. Mitt. *Messungen an schwach basischen Alkalisulfatschmelzen.* (1. vgl. C. 1939. II. 603.) In einem geschmolzenen Na_2SO_4 - K_2SO_4 -Eutektikum als Lösungsm. wird das Verh. verschied., zur Bereitung bas. Schmelzen geeigneter Stoffe in Konz. von ca. 0,001—0,1 Mol-% mit Hilfe einer Goldelektrode bei 950° untersucht. Dabei zeigt sich, daß sich beim Eintragen von Na_2O oder Na_2O_2 zunächst stark negative Potentiale einstellen, deren Bedeutung noch ungeklärt ist. Nach einiger Zeit nimmt die Potentialdifferenz infolge der Verdampfung von Na_2O ab. Die auf den Zeitpunkt des Einwurfs von Na_2O oder Na_2O_2 extrapolierten Potentialdifferenzen zeigen eine lineare Abhängigkeit vom Logarithmus der Na_2O - bzw. O^{2-} -Konzentration. Weiter wird der zeitliche Verlauf der Zers. von Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , KNO_3 , NaNO_3 u. NaOH genau verfolgt. Bei genügend kleinen Konz. gehen die Verbb. quantitativ in Alkalioxyd über; die Zers. von Na_2CO_3 u. Li_2CO_3 kommt schon bei 0,1 Mol.-% Na_2O prakt. zum Stillstand. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52. 220—24. Nov. 1948. München, Techn. Hochschule, Anorgan.-Chem. Labor.) B. REUTER. 272

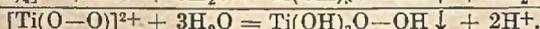
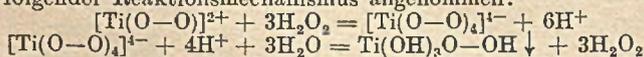
Hermann Lux, *Reaktionen im Schmelzfluß.* 3. Mitt. *Die Löslichkeit von Magnesiumoxyd.* (2. vgl. vorst. Ref.) Die Zunahme der O^{2-} -Konz. beim Auflösen von MgO in einer eutekt. Na_2SO_4 - K_2SO_4 -Schmelze bei 950° wird mit Hilfe von Potentialmessungen zeitlich genau verfolgt. Dabei zeigt sich, daß der Logarithmus der O^{2-} -Konz. u. damit die Löslichkeit von MgO in Ggw. von MgO als Bodenkörper linear vom Logarithmus der Mg^{2+} -Konz. abhängt. Es gilt die Beziehung $[\text{Mg}^{2+}]^{0,44} [\text{O}^{2-}] = \text{const.}$ MgSO_4 reagiert, im Schmelzfluß gelöst, schwach sauer. Auf Zusatz von Na_2O wird MgO gefällt. Die Löslichkeit von MgO beträgt für $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{O}^{2-}]$ 0,0066 Mol.-%. Der Verlauf der 950°-

Isotherme im tern. Syst. Eutektikum — MgSO_4 — MgO wird wiedergegeben. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52. 224—26. Nov. 1948.) B. REUTER. 292

P. W. Geld, O. A. Jessin und F. Ss. Maron, *Elektrolytische Natur des flüssigen Calciumcarbids*. Der Vgl. der Ergebnisse der röntgenograph. Prüfung des Gitterbaus der Carbide einer Reihe von Metallen mit dem Charakter ihrer elektr. Leitfähigkeit (I) ergab, daß mindestens eine von den festen Modifikationen des CaC_2 Ionenleitfähigkeit hat. Durch Verss. wurde ermittelt, daß feste niedrigprozentige Calciumcarbide (bis zu 70% CaC_2) nach Umschmelzung u. Erhaltung bei erhöhter Temp. ihre I bis zu Werten in der Nähe der I in geschmolzenem Zustand steigern. Diese Erscheinung wird durch Phasenumwandlungen erklärt, die zur Bldg. von gemischten Leitern führen. Diese werden entweder von einer der CaC_2 -Modifikationen oder von Calciumoxy-carbid gebildet. Auf Grund der Ähnlichkeit der I u. der Zähigkeit geschmolzener techn. Calciumcarbide mit denen der Silicate wird die Bldg. komplexer Anionen des Kohlenstoffs (C_2^{2-})₂ oder des Oxy-carbids (C_2O^{4-})_m analog den Kieselsäurekomplexen der Silicate angenommen. Flüssiges techn. CaC_2 ist ein starker Elektrolyt, ähnlich den geschmolzenen Silicaten. Seine I ist im wesentlichen durch Ionen kleinen Durchmessers, seine Zähigkeit dagegen neben elektrostat. Umsetzungen der Ionen durch Kräfte bedingt, die die Bldg. komplexer Anionen des Kohlenstoffs u. Oxy-carbids bewirken. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 251—59. März 1948. Ural-Kirow-Industrieinst. u. Ural-Wiss.-Chem. Forschungsinst.) FÖRSTER. 283

A. F. Clifford und H. C. Beachell, *Die chemische Isolierung des Samariums aus Lanthanidengemischen*. Zur Abtrennung des Sm von den übrigen seltenen Erden (außer Europium u. Ytterbium) wird das Trichlorid in alkoh. Lsg. mit wss. oder wasserfreier HCl u. Mg in rotes SmCl_2 übergeführt. Beim Arbeiten mit wss. HCl kann man den A. mit Dioxan im Verhältnis 1:1 verdünnen. Mit wasserfreier HCl kann man ein relativ reines Prod. erhalten. Aus Lsgg., die alle seltenen Erden in gleichem Verhältnis wie im Monazitsand enthalten, wird mit wss. HCl u. bei Verdünnen der alkoh. Lsg. mit mehr als dem gleichen Vol. Dioxan auch mit relativ großer Menge HCl statt des roten Dichlorids grünes wasserunlös. $\text{Sm}(2)$ -Hydroxyd erhalten — eine Rk., die zum qualitativen Nachw. verwendet werden könnte. Die Red. wird durch Fe-Spuren erschwert u. durch kleinste Pt-Spuren vollständig verhindert. — $\text{Sm}(2)$ -chlorid löst sich in nicht bes. gereinigtem Formamid mit tiefgrüner Farbe, wahrscheinlich infolge Bldg. von Samaroxyd-hydroxyd oder bas. $\text{Sm}(2)$ -Salz. Das Dichlorid wird durch Umsetzung mit wss. Lsgg. der entsprechenden Alkalisalze in das Fluorid (tiefbraun oder purpurrot, unlösl. in W.), das Citrat (orange, unlösl. u. unbeständig in W.) u. das Carbonat (bräunlich-orange, unlösl. in W.) übergeführt. — Durch Behandeln einer Lsg. von SmCl_2 u. MgSO_4 in wss. Methanol 1:1 mit Mg u. wenig HCl wird eine unbeständige orangefarbene Suspension von SmSO_4 erhalten; dieses entsteht auch durch Mg -Amalgam in neutraler oder schwach saurer Sulfatlösung. Durch Mg -Amalgam in neutraler alkoh. Chloridlsg. entsteht SmCl_2 ; beide Rkk. sind aber durch gleichzeitige Fällung 3wertiger Hydroxyde kompliziert. Die Spezifität von Mg ($E_0 = 2,3$ V) für die Red. u. die Unfähigkeit des Thoriums ($E_0 = \text{ca. } 2,0$ V), die Red. zu bewirken, lassen darauf schließen, daß das n. Oxydationspotential für das Syst. $\text{Sm}(2)$ — $\text{Sm}(3)$ in alkoh. Chloridlsg. zwischen 1,9 u. 2,3 V liegt. — Auf die Möglichkeit, TmCl_2 in ähnlicher Weise durch Red. aus Thuliumkonzentraten herzustellen, wird kurz hingewiesen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2730—31. Aug. 1948. Univ. of Delaware, Chem. Labor.) v. DEHEND. 308

Karl Friedrich Jahr, gemeinsam mit Inkyo Shin, *Neue Untersuchungen zur Chemie der Peroxytitanverbindungen*. In HClO_4 , HNO_3 , HCl sowie in H_2SO_4 -Lsg. wird von einem Ti ein Mol. H_2O_2 gebunden. Der Farbträger ist das Peroxytitanyl-Kation $[\text{Ti}(\text{O}-\text{O})]^{2+}$. Das Ion konnte durch Dialyse-Verss. an verd. Lsgg. (0,03 Mol. Ti pro Liter) nachgewiesen werden, da Ti u. akt. O mit dem gleichen Dialysekoeff. von $\lambda = 0,03$ durch die Cellamembran wandern. In schwach saurer Lsg. hydrolysiert das Titanysalz zu höhermol., polybas., titanhaltigen Kationen, die nicht mit H_2O_2 reagieren. Peroxytitanylperchlorat konnte nicht isoliert werden, wohl aber ein hyroskop. farbloses Peroxyhydrat $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in hexagonalen Plättchen u. Säulen. Mit überschüssiger H_2O_2 füllt aus Titanysalzlsgg. blaßgelbes Peroxytitanylhydroxyd aus. Hierbei wird folgender Reaktionsmechanismus angenommen:



(Forsch. u. Fortschr. 24. 1. Sonderheft. 9. Nov. 1948.) WERNER ALBRECHT. 321

Kenneth Street jr. und G. T. Seaborg, *Die Ionenaustausch-Trennung von Zirkonium und Hafnium*. Die Bedingungen, die befriedigende Ergebnisse bei der Herst. zirkon-

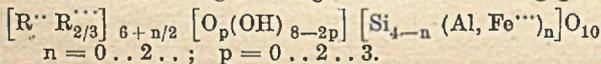
freier Hf-Verbb. liefern, lassen nur die Verwendung sehr kleiner Substanzmengen zu. Es wird eine Meth. beschrieben, die es gestattet, größere Substanzmengen zu verarbeiten. Aus der salzsauren Lsg. eines Gemisches aus Hf- u. Zr-Oxyd (35% HfO₃) wurden durch Füllen mit NH₄OH die Oxychloride hergestellt. Durch Absorption an dem Ionenaustauschharz Dowex 50 ließ sich HfO₃ mit einer Verunreinigung von 0,1% ZrO₂ bei einer Ausbeute von 66% herstellen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4268—69. Dez. 1948. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem. and Radiation Labor.) BRASCHOS. 323

C. Mineralogische und geologische Chemie.

I. D. Ssedletzki, *Geographie der Mineralien*. Nach einem Überblick über Eigenarten u. Zus. der koll.-dispersen Mineralien (ausführliche Aufzählung mit Formeln) wird darauf hingewiesen, daß die Verbreitung koll.-dispenser Mineralien in Böden u. Verwitterungsprodd. auf ihre charakterist. Zugehörigkeit zu bestimmten klimat. u. geochem. Zonen hindeutet. Die wissenschaftliche Bedeutung einer Geographie der Mineralien besteht in der Möglichkeit einer Rekonstruktion von Klima u. physikal.-geograph. Bedingungen vergangener geolog. Epochen u. von Schwankungen der Klimazonen. Von prakt. Bedeutung sind Erleichterungen bei der Auffindung nutzbarer Lagerstätten. (Известия Академии Наук СССР. Серия Географическая и Геофизическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géogr. géophysique] 12. 368—74. Juli/Aug. 1948. Rostow a. D., Univ.) PINKOW. 370

D. P. Grigorjew und I. I. Schafranowski, *Russische Mineralien*. Einführung in die Geschichte der Mineralogie Rußlands u. der Sowjetunion. Der Arbeit ist eine Liste aller Mineralien (358) angefügt, die auf dem Boden der Sowjetunion gefunden wurden. (Природа [Natur] 37. Nr. 8. 19—26. Aug. 1948.) PINKOW. 370

D. P. Sserdjutschenko, *Über die chemische Konstitution der Chlorite*. Aus zahlreichen chem. Analysen von Chloriten u. der Berechnung ihrer Strukturformeln ergab sich, daß die Anzahl der Si-Atome in tetraedr. Schichten zwischen 4 u. 2 schwankt, wobei Si hauptsächlich durch Al, seltener durch Fe⁺⁺⁺ vertreten wird. Auch bzgl. der Anzahl von OH-Gruppen bestehen erhebliche Unterschiede. Jede Chlorit-Gruppe mit beständigen tetraedr. u. veränderlichen oktaedr. Schichten bildet eine bestimmte (R₃⁺⁺—R₂⁺⁺⁺)-isomorphe Chloritreihe. Derartige isomorphe Reihen umfassen den gesamten Bereich der Chlorite einschließlich der Orthochlorite u. unterscheiden sich voneinander nicht nur chem., sondern auch strukturell. Mit Verminderung von Si⁴⁺ in den tetraedr. Schichten, die durch Al³⁺ ersetzt werden, wächst ihre negative Ladung, sie werden enger verbunden mit oktaedr. Schichten u. die Größe c im Netz vermindert sich. — Für alle Chlorite wird folgende allg. Strukturformel angegeben:



(Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1561 bis 1564. 21/6. 1948.) PINKOW. 380

E. Gübelin, *Die diagnostische Bedeutung der Einschlüsse in Edelsteinen*. Die Einschlüsse in Mineralien werden unterteilt in prätemporäre, kontemporäre u. posttemporäre, was im wesentlichen für den Mineralogen u. Krystallographen von Bedeutung ist. Dagegen interessiert den Diagnostiker mehr, ob es sich um feste, fl. oder gasförmige Einschlüsse handelt. Vf. gibt im Anschluß an diese Betrachtungen einen zusammenfassenden Überblick über die in Edelsteinen mit Sicherheit nachgewiesenen Einschlüsse, u. zwar bei Diamant, den Korunden (Birma-, Ceylon-, Siam-Korund), den Beryllen (Smaragd, Aquamarin), den Granaten (grüner Andradit; Pyrop, Almandin u. deren Mischkristall Rhodolit; Hessonit u. Spessartin), den Turmalinen, Spinellen, Mondsteinen u. Fluoriten. — 30 ausgezeichnete Abbildungen. (Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 28. 146—56. 1948. Luzern.) RÖSING. 380

H. S. Scott, *Bildungstemperatur von flüssigen Einschlüssen*. Mit F. G. Smith hat Vf. eine einfache Meth. entwickelt, nach der prim. Flüssigkeits- u. Gaseinschlüsse in einem Mineral zur Best. seiner annähernden Bildungstemp. benutzt werden können. Das Mineral wird zermahlen, gesiebt u. in einen elektr. Ofen gebracht, in dem die Temp. gleichmäßig erhöht wird. Die Temp., bei der die sich ausdehnende Fl. gerade den Hohlraum ausfüllt, wird als die Bildungstemp. angenommen. Sie läßt sich gewöhnlich unter dem Mikroskop bestimmen. In diesem Stadium wird die Häufigkeit u. das Vol. von explodierenden Einschlüssen aufgezeichnet. Auf diese Weise wurde die Bildungstemp.

von Quarz auf wenigstens 320° bestimmt. Die Inversionstemp. verschiedener Mineralien (einschließlich Quarz u. Kryolith) wurden untersucht. (Amer. Mineralogist 33. 207. März/Apr. 1948. Toronto, Canada, Univ.) RÖSING. 380

Alfred Pollak, *Beiträge zu einer Deutung der Metallogenese in Thüringen*. Vf. bringt eine kurze Übersicht über folgende Lagerstätten Thüringens: 1. Die Kontaktlagerstätten Weitisberga u. Leutenberg, 2. Zinnerzgänge am Büching bei Hirschberg, 3. Molybdänsehlieren des Henneberggranits, 4. Intrusive katathermale Goldquarzgänge im Schwarzbürger Sattel, 5. Arsenkiesgänge am Großen Silberberg bei Gahma, 6. Kupferkiesgänge von Unterneubrunn u. der Haussachsener Gangzug, 7. Barytische Kobalt-Nickelerzgänge, 8. Antimonglanzgänge vom Typus Schleiz, 9. Spateisensteingänge u. metasomat. Eisenerzlagerstätten, 10. Die oxydischen Eisenerz- u. Manganerzgänge des Thüringer Waldes, 11. Die Schwespat- u. Flußspatgänge des Thüringer Waldes, 12. Exhalativsedimentäre Eisenerzlagerstätten. Ferner werden die gebirgsbildenden Vorgänge u. die Zugehörigkeit der einzelnen Lagerstätten zu den magmat.-orogenet. Vorgängen behandelt. Für eine Anzahl von magmatogenen Lagerstätten Thüringens kann das Alter noch nicht genau bestimmt werden. (Arch. Lagerstättenforsch. 78. 16. 1948. Berlin, Geol. Landesanst.) RÖSING. 384

L. D. Melikadse und T. A. Eliawa, *Kaustobiolithe, die hochpolymere Verbindungen enthalten*. Analyse von aus einem Bohrloch der Mirsaaner Naphtha-Industrie geförderten pechartigen MM. ergab 2 Mineralien: „*Mirsaanit*“, ein Kaustobiolith, das einen hochpolymeren kautschukartigen Stoff der Olefinreihe, jedoch keine Diene enthält, u. ein selbständiges neues Mineral in der Reihe der organ. Mineralien darstellt. „*Mirsaaner Asphaltit*“ erinnert an einige Asphaltitsorten mit geringem Carbonisationsgrad. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 115—21. März/Apr. 1948. Chem. Inst. der Akad. der Wiss. der GrusinSSR.) v. WILPERT. 387

B. A. Skopinzew, *Über die Veränderungen im Stickstoff- und Phosphorgehalt terrigener im Wasser schwebender Teilchen*. Vf. teilt die Ergebnisse von Unterss. über die Veränderung des N- u. P-Geh. von im Süß- u. Seewasser schwebenden Teilchen während ihres Aufenthaltes im W. mit u. macht Angaben über die Anreicherung mineral. N- u. P-Verbb. im Wasser. Es wird vor allem der durch biochem. Vorgänge bedingte Unterschied in der Schnelligkeit u. im Charakter der Veränderung des N- u. P-Geh. der schwebenden Teilchen festgestellt. Bes. charakterist. für das Verh. im Seewasser ist verlangsamte Anreicherung von Nitraten u. die bedeutend stärkere Anreicherung von Mineralphosphor. (Известия Академии Наук СССР. Серия Географическая и Геофизическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géogr. géophysique] 12. 107—18. 1948. Staatl. Ozeanograph. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für geochem. Probleme.) LEUTWEIN. 393

Jean-Ph. Buffle, *Klarheit, Farbe und Biochemie des Lac Bleu de Lucel (Val d'Hérens, Valais)*. Vf. gibt zunächst einen kurzen geograph. u. geolog. Überblick über den Lac Bleu u. seine Umgebung. Der See enthält wenig mineral. Bestandteile, er ist sehr süß, relativ reich an Alkalien u. arm an Erdalkalien, bes. an Magnesium. Stickstoffverbb. fehlen fast vollständig. Eine Konz. des SO_4^{--} -Ions ist auf gipsführende Trias im Quellgebiet zurückzuführen. Eine Gegenüberstellung von je einer Analyse der Quelle, die den Lac Bleu speist, u. des Sees selbst lassen den Zusammenhang zwischen beiden deutlich erkennen. Die Armut an Stickstoff bedingt eine Armut an Mikroorganismen. Im Zusammenhang damit wurden Vgl. mit dem blauen See von Kandersteg gezogen. (Arch. des Sci. 1. 504—10. 1948.) RÖSING. 393

N. A. Marinow, *Über die Möglichkeit der Bildung von Chlor/Calcium- und Chlor/Magnesiumtypen artesischer Wässer in den kontinentalen Ablagerungen Zentralasiens*. Die von sandig-tonigen Sedimenten erfüllten Depressionen Zentralasiens stellen große Sammelbecken für Grundwasser dar. In diesen Depressionen fehlen ausgeprägte durchgehende Wasserhorizonte. Die peripheren Teile sind wasserreicher als das Innere. In den peripheren Teilen tritt Grundwasser der HCO_3^- - und SO_4^{--} -Typen auf, die nach dem Beckeninnern in stärker konz. $\text{SO}_4^{--}/\text{Cl}^-$ - u. Cl^- -Typen übergehen. In vertikaler Richtung wurde in der Regel sowohl eine Zunahme der Mineralisation nach der Tiefe festgestellt als auch ein Wechsel in der Zus. von $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{--}$ -Typen zu $\text{Na}^+/\text{Cl}^-/\text{Ca}^{++}$ -Typen. Diese zonale Gesetzmäßigkeit ist jedoch häufig verdeckt durch tekton. Störungen, an denen offenbar eine Vermischung von W. mehrerer Typen erfolgt. Besondere Beachtung fanden Wässer, deren Zus. den Wassertypen nahestehen, die sich in marinen Sedimenten bilden u. mehr oder weniger als Meerwasserrelikte anzusehen sind. Aus den Unterss. geht hervor, daß die hochkonz. $\text{Cl}^-/\text{Na}^+/\text{Ca}^{++}$ -Wässer nicht nur für die tiefen Horizonte mariner Sedimentgesteine charakterist. sind. Sie können sich auch unter geeigneten Bedingungen in kontinentalen Sedimenten bilden. Dies wird offenbar durch

das Trockenklima begünstigt, das in großen Teilen Zentralasiens herrscht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1557—59. 21/6. 1948.)
PINKOW. 393

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Ja. L. Goldfarb, O. N. Ssetkina und Ja. L. Danjuschewski, *UV-Absorptionsspektren einiger Derivate des Pyridins und des Nicotins*. 1. Mitt. Durch die Unters. der UV-Spektren einiger Pyridinderiv., deren Absorptionsmaxima Rückschlüsse auf die Lage der Doppelbindungen zuläßt, wurde festgestellt, daß die Aminogruppe im α -Aminopyridin (I) auch in Form der Iminogruppe fungiert, wobei sich verschied. Formen, bedingt durch die C=N-Doppelbindung u. verschied. gelagerte Kerndoppelbindungen, in Resonanz befinden. Die Alkylierung des Kern-N verschiebt das Absorptionsmaximum ins langwelligere Gebiet. Außer I wurden untersucht: *N-Methyl* (II)- u. *N-Benzyl- α -pyridonamin* (III); *Dimethyl*(IV)-, *Benzyl*-, *Diphenyl*- u. *Acetyl- α -aminopyridin*, das Jodmethylat von IV, die Carbonate von II u. III, das Hydrojodid von II u. das Hydrochlorid von III. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 124—31. Jan. 1948.)
KIRSCHSTEIN. D 118

O. N. Ssetkina, Ja. L. Danjuschewski und Ja. L. Goldfarb, *UV-Absorptionsspektren einiger Derivate des Pyridins und des Nicotins*. 2. Mitt. Fortsetzung der in vorst. referierter Arbeit beschriebenen Unterss. an Nicotinderivaten. Bei der Substitution des β -H-Atoms im α -Aminopyridin durch den Pyrrolidinring sind keine wesentlichen Veränderungen der Absorptionsbanden zu beobachten. Untersucht wurden die Spektren von α - u. α' -Aminonicotin (I u. II), *Benzyl*-I, der *Jodmethylate* von I u. II, des *Jodpropylats*, des *Jodbenzylats* u. des *Dichlorhydrats* von II, von *N-Methylnicotin*, *1-Methyl-2-u. 1-Methyl-6-imino-1,6-dihydronicotin* (III u. IV), *1-Propyl-6-imino-1,6-dihydronicotin* (V), der *Salze der Kohlensäure* mit III, IV u. V, von *1-Benzyl-2-imino-1,2-dihydronicotin*, *1-Benzyl-6-imino-1,6-dihydronicotin* u. des *Isojodmethylats* von *Nicotin*. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 132—41. Jan. 1948.) KIRSCHSTEIN. D 118

P. P. Schorygin, *Die Untersuchung der Energieverteilung in Ramanspektren*. Vf. untersucht die Intensität der Frequenz bei ca. 1600 cm^{-1} von 9 Äthylenderiv., sowie das Ansteigen der Intensität mit zunehmenden C=C- bzw. C=O-Bindungen (relative Intensität bei Penten-(1) 30, Butadien u. α -Pyrone je 300, Alloocymen 3000; Aceton 15, Methylmethacrylat 35, Methylbenzoat 200, Benzalacetone 600; Frequenz bei den C=O, Verb. ca. 1700 cm^{-1}). Die Infrarotspektren zeigen keinen derartigen Anstieg. Vf. bespricht weiterhin eine Reihe von Beispielen mit nahe beieinander liegenden Frequenzen, deren Intensitätsverhältnisse auf die sie verursachenden Gruppen schließen lassen. (Vgl. auch S. 1947. E. 345 u. früher.) (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 12. 576—81. Sept./Okt. 1948.)
AMBERGER. D 120

M. I. Batujew, *Die Untersuchung der Dimeren-Assoziation von Fettsäuren mit Hilfe der Ramanspektren*. Die Ramanunters. des Vf. ergibt ein diffuses Duplett für Ameisensäure (2942, 2956 cm^{-1}) u. für Essigsäure (2990, 3028 cm^{-1}) bei Ringdimerisation, während nach früherem (C. 1949. I. 29) die OH-Frequenzen der Kettenpolymeren eine breite Bande (2700—3500 cm^{-1}) u. die der monomeren Ameisensäure (3563 cm^{-1}) u. Essigsäure (3578 cm^{-1}) Linien bilden. Die übrigen Fettsäuren, angefangen von der Propionsäure, bilden im fl. Zustand prakt. nur Ringdimere. Im Ringdimer ist die OH-Frequenz nur verschoben, aber nicht zu einer Bande verwaschen, wie beim Polymer. Vf. schließt daraus, daß die Verwaschenheit ein sek. Effekt unter dem Einfl. einer Wasserstoffbindung, die Verschiebung ins Langwellige dagegen der prim. Effekt ist. (Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique.] 12. 611—15. Sept./Okt. 1948. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
AMBERGER. D 120

N. A. Puštin, P. Matavulj, I. I. Rikovski und M. Nenadović, *Der Brechungsindex flüssiger Gemische*. 5. Mitt. Systeme mit Ameisensäure. (1.—4. vgl. C. 1940. I. 2622.) Die Brechungsindizes fl. Gemische von Ameisensäure mit Anilin, Methylanilin, Dimethylanilin, Pyridin u. Chinolin zeigen Abweichungen vom arithmet. Mittel, aus denen sich ergibt, daß je 2 Moll. Ameisensäure mit 1 Mol. der genannten N-Verb. Komplexverb. bilden. Außer den Brechungsindizes der Gemische werden auch diejenigen der einzelnen Verb. u. deren Temp.-Abhängigkeit neu bestimmt. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 11. (1940—46.) 72—80. 1947. Belgrad, Univ., Med. Fak., Chem. Inst.)
R. K. MÜLLER. D 122

N. A. Pušín, P. Matavulj und I. I. Rikovski, *Der Brechungsindex flüssiger Gemische*. 6. Mitt. *Gemische von Toluol mit Aminen und Phenolen*. (5. vgl. vorst. Ref.) Aus der Unters. des Brechungsindex der Gemische von Toluol mit verschied. Aminen u. Phenolen ergibt sich, daß die assoziierten Moll. von Anilin, Phenylhydrazin, Benzylamin, Piperidin, Chinolin, Phenol, o- u. p-Chlorphenol, o- u. m-Kresol u. Guajacol in Toluol teilweise dissoziieren. Ob auch bei Dimethylanilin, Pyridin, p-Kresol u. Thymol eine analoge Rk. erfolgt, ist aus dem untersuchten Brechungsindex ihrer Gemische mit Toluol nicht mit Sicherheit zu erkennen. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 13. 38—44. 1948.) R. K. MÜLLER. D 122

N. A. Pušín, P. Matavulj und I. I. Rikovski, *Der Brechungsindex flüssiger Gemische*. 7. Mitt. *Gemische von Anilin mit Phenolen*. (6. vgl. vorst. Ref.) Die Abweichungen der Brechungsindices der fl. Gemische vom arithmet. Mittel zeigen, daß Anilin mit Phenol, o-Chlorphenol u. Thymol äquimol. Verb. bildet, die auch in fl. Zustand keine Zers. erleiden. Über die Natur der Gemische von Anilin mit p-Chlorphenol, o-, m- u. p-Kresol u. Guajacol läßt sich auf Grund der Brechungsindices der fl. Gemische nichts aussagen. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 13. 45—49. 1948.) R. K. MÜLLER. D 122

N. A. Pušín, P. Matavulj und I. I. Rikovski, *Der Brechungsindex flüssiger Gemische*. 8. Mitt. *Systeme des Chinolins mit Phenolen*. (7. vgl. vorst. Ref.) Es wird der Brechungsindex der Gemische des Chinolins mit Phenol, o- u. p-Chlorphenol, o-, m- u. p-Kresol, Thymol u. Guajacol in Abhängigkeit von der Konz. der Komponenten untersucht. Die Abweichungen vom arithmet. Mittel lassen zwar auf das Vorliegen komplexer Verb. in der fl. Phase schließen, über deren Zus. kann jedoch keine Angabe gemacht werden. Die Temp.-Koeff. der Brechungsindices weichen etwas vom arithmet. Mittel des Temp.-Koeff. der Komponenten ab. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 13. 165—72. 1948. Belgrad, Univ., Techn. Fak., Inst. für physikal. u. Elektrochemie.) R. K. MÜLLER. D 122

N. A. Pušín, P. Matavulj und I. I. Rikovski, *Der Brechungsindex flüssiger Gemische*. 9. Mitt. *Systeme des Benzylamins mit Phenolen*. (8. vgl. vorst. Ref.) Bei fl. Gemischen des Benzylamins (I) mit Phenol, o- u. p-Chlorphenol, o-, m- u. p-Kresol, Thymol u. Guajacol zeigt der Brechungsindex Abweichungen vom arithmet. Mittel der Komponenten, die auf das Vorliegen von Komplexen in der fl. Phase schließen lassen. Ein Schluß auf die Zus. der Komplexe ist jedoch nur im Falle des Thymols möglich, mit dem I wahrscheinlich eine äquimol. Verb. bildet. Bei Phenol, o-Chlorphenol u. Guajacol verschiebt sich das Maximum mit steigender Temp., vermutlich infolge teilweiser Zers. der Komplexe in die Komponenten oder in einfachere Komplexe. Der Temp.-Koeff. des Brechungsindex ist nur bei o-Kresol u. Thymol kleiner als das arithmet. Mittel, in den anderen Fällen größer. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 13. 173—89. 1948.) R. K. MÜLLER. D 122

B. Ja. Sweschnikow und P. P. Dikun, *Über die Abhängigkeit des Nachleuchtens organischer Luminophoren von der Viscosität des Lösungsmittels*. Vff. erweitern die Unters. von SCHISCHLOWSKI u. WAWIŁOW (C. 1934. II. 400) an Rhodulinlsgg. (Acridinorange) nach größeren Viscositäten hin, finden aber auch dabei keine Erklärung, wie die Dauer der Phosphoreszenz, d. h. wie die Absorption der Lichtenergie mit der Viscosität zusammenhängt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 571—74. 1/5. 1948. Staatl. opt. Inst.) KIRSCHSTEIN. D 125

Je. Putzeiko, *Die photoelektrische Empfindlichkeit photographischer Sensibilisatoren*. Mit Hilfe der Kondensatormeth. von BERGMANN (Z. Physik 100. [1936] 50) wird die spektrale photoelektr. Empfindlichkeit von Tl_2S u. *Se* sowie einer Reihe organ. Sensibilisatoren (Thiatricarbocyanin, Tricarbocyanin, Pinacyanol, Orthochrom, N 11 u. a.) gemessen u. gezeigt, daß diese mit dem prim. inneren Photoeffekt ident. ist. Bei den organ. Farbstoffen wird die Lichtabsorption (im sichtbaren Spektralbereich) von einem inneren Photoeffekt begleitet. Das Gebiet der photoelektr. Empfindlichkeit dieser Farbstoffe fällt im wesentlichen mit dem Absorptionsgebiet (im sichtbaren Spektralbereich) zusammen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 1172 bis 1180. Okt. 1948. Leningrad, Staatl. Opt. Inst.) AMBERGER. D 135

A. A. Glagolewa, *Die elektrische Leitfähigkeit des binären Systems Essigsäure-Wasser*. Aus Leitfähigkeitsmessungen bei 20, 30, 60, 80 u. 96° an CH_3COOH in W. (Konz. zwischen 14,1 u. 99,9%) schließt Vf. auf die Beständigkeit der H-Bindungen, mit denen die H_2O -Moll. des Mono- u. des Dihydrats an das CH_3COOH -Mol. gebunden sind. Diese H-Bindungen sind fester als die zwischen den OH-Gruppen der Alkohole

u. des Wassers. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1005—08. Juni 1948. Staatl. Naturwiss. Lessgaff.-Inst., Physikal.-Chem. Abtlg.)

KIRSCHSTEIN. D 138

N. A. Trifonow und W. F. Usst-Katschkinzew, *Die elektrische Leitfähigkeit des Systems Pyridin-Wasser*. Die bei 0° nach einem Tage im Syst. Pyridin-W. gemessenen Leitfähigkeitskurven zeigen verschied. Maxima u. Minima mit steigendem Pyridin-gehalt. Die Maxima (I) liegen bei 5, 15, 40 u. 50 Mol.-%, die Minima (II) bei 14, 35 u. 45 Mol.-% Pyridin. $\kappa_0 \cdot 10^6$ für I: 16,8; 8,54; 5,3; 4,7; für II: 6,0; 3,6; 3,7. Bei Wiederholung der Messung nach 14, 30 u. 60 Tagen stieg die Leitfähigkeit bei den niederen Mol.-Prozenten auf das 2—3fache, bei den mittleren auf das $1\frac{1}{2}$ —2fache, während sich bei dem Mol.-% von 70 u. darüber nur geringe Erhöhungen zeigten. Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die Minima durch Hydratbildg. hervorgerufen werden. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 747—52. Juni 1948. Kasan, Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Molotow, Univ.)

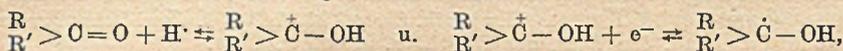
FÖRSTER. D 138

N. A. Isgaryschew und I. I. Arjamowa, *Untersuchung des Kathodenprozesses bei der Elektrodreduktion der Oxalsäure*. Vff. untersuchten die Zus. des Katholyten, in dem schon in der ersten Min. Glyoxylsäure gebildet wird, u. nahmen polarograph. Kurven bei verschied. Kathodenmaterial auf. Bei Pb- u. Pb-Amalgam-Kathoden zeigte sich ein Sprung der Stromstärke bei -0,3 V; bei Ni, Pt, Cu u. Fe blieb diese Erscheinung (vermutlich wegen zu geringer Überspannung) aus, auch bildete sich an diesen Kathoden kein Red.-Produkt. Die Kurven für Pb u. Pb-Amalgam werden ausführlich diskutiert. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 337—44. März 1948. Chem.-Technol. Mendelejew.-Inst., Lehrst. für Technologie elektrochem. Produkte.)

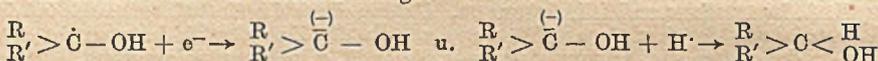
KIRSCHSTEIN. D 141

M. Ashworth, *Untersuchung einer Doppelstufe in den polarographischen Kurven gewisser aromatischer Ketone und Aldehyde*. Bei der Elektrodred. von aromat. Aldehyden u. Ketonen an der Hg-Tropfelektrode treten im p_H -Bereich 2—6 zwei gleich hohe Stufen auf. Jede Stufe entspricht dem Verbrauch von je einem H⁺-Ion u. einem Elektron. In stärker saurer Lsg. ist nur die erste Stufe sichtbar, während die zweite von der H⁺-Entladung verdeckt wird. Im p_H -Bereich 6—9 erscheint nur eine Stufe, deren Höhe mit der Gesamthöhe der beiden Einzelstufen in saurer Lsg. ident. ist. Wenn die Alkalität der Lsg. über p_H 9 hinaus erhöht wird, verliert die Stufe an Höhe u. gleichzeitig erscheint eine neue Stufe bei einem negativeren Potential. Vff. untersuchte diese beiden Stufen einiger aromat. Aldehyde u. Ketone in alkal. Lsgg. der Alkali- u. Erdalkalihydroxyde oberhalb p_H 9. — Bes. deutlich ist die zweite Stufe bei *Benzophenon* (I) zu beobachten. OH⁻-Ionen erhöhen die zweite Stufe auf Kosten der ersten. Die Höhenabnahme der ersten Stufe ist bei I geringer als bei anderen Ketonen u. Aldehyden. Die Gesamthöhe beider Stufen bleibt mit wachsendem p_H -Wert konstant u. ist von der Art u. Konz. des Elektrolyten unabhängig. Kationenzusatz verschiebt das Halbstenpotential der zweiten Stufe nach positiveren Werten. In Tetramethyl- u. Tetraäthylammoniumlsgg. tritt nur eine Stufe auf, deren Höhe gleich der Summe der in den anderen Alkalien erhaltenen beiden Einzelstufen ist. Zusatz von Tetraalkylammonium zu I in NaOH oder KOH hat keinen Einfl. auf das Potential der zweiten Stufe, erniedrigt aber ihre Höhe beträchtlich. Dieser Effekt ist bei den Alkalimetallionen erst in höheren Konz. zu beobachten. Hinsichtlich ihres Effektes auf das Halbstenpotential lassen sich die einzelnen Kationen in der Reihenfolge Cs⁺ > Rb⁺, Ca⁺⁺, Ba⁺⁺ > K⁺ > Na⁺ > Li⁺ > NR₄⁺ anordnen. Für die Beeinflussung der Höhe der zweiten Stufe gilt die Reihenfolge NR₄⁺ > Ca⁺⁺, Ba⁺⁺, Cs⁺ > Rb⁺ > K⁺, Na⁺, Li⁺. Temperaturerhöhung hat Erhöhung der ersten Stufe u. Erniedrigung der zweiten Stufe zur Folge. Das Halbstenpotential ist von der Temp. unabhängig. — *Fluorenon* (II) gibt im p_H -Bereich 1,8—12 zwei Stufen mit wesentlich positiveren Potentialen als bei allen anderen Ketonen u. Aldehyden. Eine zusätzliche dritte Stufe, die der zweiten Stufe von I entspricht, ist nur in verd. Alkalihydroxydlsgg. sichtbar. Die Gesamthöhe aller Stufen ist wie bei I von der Art u. Konz. des Elektrolyten unabhängig. Erhöhung der Salzkonz. verschiebt die dritte Stufe nach positiveren Potentialen. Bemerkenswert ist die starke Erniedrigung der dritten Stufe durch K⁺-Ionen. In Lsgg. der Erdalkalihydroxyde u. der Tetraalkylammoniumbasen tritt die letzte Stufe nicht auf. Wenn diese Stoffe zu einer II-Lsg. in NaOH zugegeben werden, bewirken sie eine Verschiebung der dritten Stufe nach positiveren Potentialen u. eine Verminderung ihrer Höhe. Der Einfl. auf das Halbstenpotential erfolgt in der Reihenfolge N(C₂H₅)₄⁺ > N(CH₃)₄⁺, Mg⁺⁺ > Ba⁺⁺ > Ca⁺⁺ > Cs⁺ > Rb⁺ > K⁺ > Na⁺ > Li⁺, der Einfl. auf die Stufenhöhe jedoch in der Reihenfolge Mg⁺⁺ > NR₄⁺, Ca⁺⁺, Ba⁺⁺ > Cs⁺ > Rb⁺ > K⁺ > Na⁺ > Li⁺. Die Ionen La⁺⁺⁺, Mn⁺⁺⁺.

II' sind ohne Einfluß. Temperaturerhöhung hat denselben Effekt wie bei I. — Auch die letzte Stufe von Benzaldehyd (III) in Ca(OH)₂-Lsg. verschiebt sich mit steigender Ca-Konz. nach positiveren Potentialen. Ähnliche Beobachtungen wurden mit III u. Desoxybenzoin (IV) in CsOH-Lsg. gemacht. Die Beeinflussung des Halbstufenpotentials erfolgt hier in der Reihenfolge Cs⁺ > Ca²⁺ > NH₄⁺; K⁺; Na⁺; Li⁺. Zugabe von Tetramethylammoniumion zu Lsgg. in Ca(OH)₂ oder CsOH hat keinen Einfl. auf das Halbstufenpotential. Mit steigender OH'-Konz. vergrößert sich die zweite Stufe von III u. IV auf Kosten der ersten in gleicher Weise wie bei I u. II. Der Temperatureinfl. auf das Halbstufenpotential ist unwesentlich. In alkal. Lsgg. von I u. IV ist eine kleine Vorstufe vor der ersten Stufe zu beobachten. — Michlers Keton u. Triphenylacetophenon geben in alkal. Lsg. keine Stufen. — Für die polarograph. Red. von Aldehyden u. Ketonen in saurer Lsg. wird für die erste Stufe der Reaktionsmechanismus



für die zweite Stufe die Reaktionsfolge



angenommen. Im alkal. Gebiet bilden sich in der ersten Stufe gemäß $\frac{R}{R'} > C=O$

+ e⁻ → $\frac{R}{R'} > \overset{(-)}{C}-O$ Anionen des freien Radikals, die entweder mit Protonen unter

Bldg. gewöhnlicher freier Radikale gemäß $\frac{R}{R'} > \overset{-}{C}-\bar{O} + H \cdot \rightarrow \frac{R}{R'} > O - \overset{-}{C}H$, oder mit

Alkalikationen unter Bldg. von Metallketylen gemäß $\frac{R}{R'} > \overset{-}{C}-\bar{O} + M \cdot \rightarrow \frac{R}{R'} > \overset{-}{C}-OM$

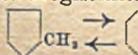
reagieren können. Diese beiden Rkk. spielen sich an der Elektrodenrenzfläche ab. Die erste der in alkal. Lsg. beobachteten zwei Stufen entspricht der Red. der Carbo-nylverb. über das freie Radikal nach Alkohol; die zweite Stufe ist der Red. über das Metallketyl zuzuschreiben. (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 13. 229—51. Mai/Juni 1948. Prag, Karls-Univ., Physikochem. Inst.)

FORCHE. D 142

M. Je, Džatkina, Über die quantitative Beziehung zwischen den Methoden der molekularen Bahnen und der Valenzstrukturen. Es werden eingehend die Fälle untersucht, die zu einer Vergrößerung bzw. Verkleinerung von β/α führen [Resonanzenergie nach der Meth. der mol. Bahnen („M-Meth.“) β, nach der Meth. der Valenzstrukturen („V-Meth.“) α; WHELAND, C. 1934. II. 2953]. Die Werte für β/α sind nur bei gleichartiger Bindung konstant. Abweichungen haben ihre Hauptursache im Unterschied der Berechnung der additiven Energie, da bei der V-Meth. die Abstoßungsenergie unverketteter Elektronen berücksichtigt, bei der M-Meth. dagegen vernachlässigt wird. Das Verhältnis β/α ist für offene Ketten kleiner als für cycl. Systeme, da durch die Ringbildg. die additive Energie verringert u. die Resonanzenergie nach der V-Meth. erhöht wird. Noch kleiner wird β/α für offene Ketten mit Heteroatomen am Kettenende. Für offene Ketten mit einem Heteroatom im Innern der Kette wird β/α größer als für KW-stoffe; ebenso nimmt β/α für KW-stoffe mit kondensierten u. verketteten Benzolringen u. für freie Radikale zu. In Systemen mit 5gliedrigen Ringen tritt nach der V-Meth. eine Verringerung der Werte für die Resonanzenergie ein. Zahlreiche Tabellen (vgl. auch DŽATKINA, C. 1947. E. 499 u. 1949. I. 483). (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 275—87. März 1948. Moskau, Physikal.-Chem. Karpow-Inst.)

AMBERGER. D 182

Je. G. Treschtschowa, P. A. Akischin und W. M. Tatewski, Bestimmung der molekularen Zusammensetzung und der Strukturelemente organischer Verbindungen nach der Methode der Kombinationsstreuung des Lichts. Aufbauend auf Arbeiten von WOLKENSTEIN, LANDSBERG u. a. zeigen Vff., daß die angewandte Meth. der Mol.-Spektroskopie, Benzol-, Toluol-, Xylol- u. a. Beimengungen in Benzinen einigermaßen quantitativ zu bestimmen gestattet. Die Ergebnisse an Chlorverb. werden als „halbquantitativ“ bezeichnet, da für solche Stoffe noch zu wenig Unterlagen vorhanden sind. Dagegen werden für die Mol.-Struktur verschied. Verb. eine Reihe charakterist. Frequenzen angegeben, so z. B. für das quartäre C-Atom, für die Doppelbindung in den Alkenen, unterschieden nach cis- u. trans-Verb., für einen dreigliedrigen Ring u. für den Thio-phenring. Damit ist auch die Möglichkeit gegeben, festzustellen, wie weit das Gleich-

gewicht in Rkk. wie etwa  nach links oder rechts verschoben ist.

(Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 3. 75—84. März/April 1948. Moskau, Lomonossow-Univ.) KIRSCHSTEIN. D 182

N. A. Pušín, L. Marjő und I. I. Rikovski, *Schmelzdiagramme binärer Systeme aus Thymol und verschiedenen organischen Verbindungen*. Die therm. Analyse der untersuchten bin. Systeme ergibt: Thymol bildet äquimol. Verb. mit *Anilin* (Anilinthymolat, F. 12°), *p-Toluidin* (F. —35°) u. *Piperidin* (F. 14°). Wahrscheinlich sind analoge Verb. auch in den unterkühlten Gemischen von Thymol mit *Pyridin* u. *Benzylamin* enthalten. Dagegen liefert Thymol mit α - u. β -Naphthylamin, Diphenylamin, m-Toluyldiamin, Phenol u. m-Dinitrobenzol keine Verb., sondern eutekt. Gemische mit F. 11°, 46°, 28,5°, 16°, 14° u. 39°. Mit Carbamid bildet Thymol in fl. Zustand zwei nicht miteinander mischbare Schichten. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 13. 50—58. 1948. Belgrad, Univ., Techn. Fak., Inst. für physikal. u. Elektrochemie.) R. K. MÜLLER. D 221

N. A. Pušín, Dj. Lukavečki und I. I. Rikovski, *Über die Verbindungen des Orcins mit Aminen und Säuren*. Nach der Meth. der therm. Analyse werden die bin. Systeme des Orcins (I) mit p-Toluidin (II), o- (III), m- (IV) u. p- (V)-Phenylendiamin, Benzidin (VI), Harnstoff (VII), Azobenzol (VIII), m- (IX) u. p- (X)-Nitranilin, Pikrinsäure (XI), Trichlor- (XII) u. Tribrom- (XIII)-essigsäure u. Resorcin (XIV), sowie von Orcinhydrat (XV) mit Resorcin untersucht. I bildet äquimol. Verb. mit IV (F. 85°), V (F. 133°), VI (F. 145°) u. XI (F. 102°), Verb. 2 : 1 u. 1 : 2 mit III (F. 83° bzw. über 76° mit Zers.), Verb. 1 (I) : 2 mit II (F. 57,5°) u. VII (F. 103,5°), eine kontinuierliche Reihe fester Lsgg. (mit Minimum des F. beim Verhältnis 1 : 1) mit XIV. In den übrigen Fällen (I + VIII, IX, X, XII, XIII, sowie XV + XIV) bilden sich in der krist. Phase weder bestimmte Verb. noch feste Lsgg., sondern nur mechan. Gemische. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 13. 191—202. 1948. Belgrad, Univ., Techn. Fak., Inst. für physikal. u. Elektrochemie.) R. K. MÜLLER. D 221

N. A. Pušín und I. I. Rikovski, *Gemische von Campher mit Essigsäure, Mono- und Dichloressigsäure*. Die therm. Analyse der untersuchten Gemische zeigt, daß Campher mit Dichloressigsäure eine definierte Verb. äquimol. Zus. bildet, *Campherdichloracetat*, C₁₀H₁₆O·CHCl₂COOH, F. —29°. Mit den schwächeren Säuren, Monochloressigsäure u. Essigsäure, bildet Campher nur mechan. Gemische. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 13. 34—37. 1948. Belgrad, Univ., Landw.-Forst-Fak., Chem. Inst.) R. K. MÜLLER. D 221

Ja. A. Fialkow und I. D. Musyka, *Physikalisch-chemische Untersuchungen des Systems Jodchlorid-Pyridin*. Durch therm. Analyse wurden im Syst. Pyridin-Jodchlorid die Verb. C₅H₅N·JCl u. C₅H₅N·2JCl festgestellt. Die elektr. Leitfähigkeit des Syst. C₅H₅N·JCl wird durch die Dissoziation des komplexen Mol. hervorgerufen. Auf Grund der Elektrolyseergebnisse werden den beiden Komplexen die Strukturformeln (C₅H₅N·J)Cl u. (C₅H₅N·J)Cl₂ zugeschrieben. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1205—14. Juli 1948. Inst. für allg. u. anorg. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) TROFIMOW. D 221

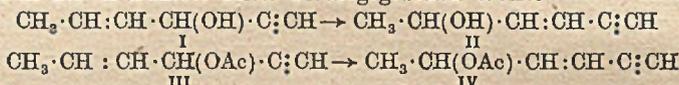
Ja. A. Fialkow und I. D. Musyka, *Physikalisch-chemische Untersuchung des Systems Acetamid-Jodchlorid*. Messungen der Leitfähigkeit, des spezif. Gew., der Gefrierpunkts-erniedrigung u. der Überführungszahlen bei 25, 35 u. 45° an dem Syst. CH₃CONH₂·JCl sowie an seiner Lsg. in Nitrobenzol führten zur Bestätigung der Hypothese von FIALKOW (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 15. [1946.] 487), nach der Halogenverb. des J mit N- u. O-haltigen organ. Verb. Komplexe bilden u. bei der Elektrolyse so dissoziieren, daß das J sich an die organ. Verb. anlagert (Kation) u. das Halogen Anion wird. In Nitrobenzol liegt der CH₃CONH₂·JCl-Komplex offenbar in dimerer Form vor. Die Komplexbldg. wird auch dadurch deutlich, daß CH₃CONH₂ in C₆H₅NO₂ kaum, in C₆H₅NO₂·JCl aber sehr gut lösl. ist. 29 Literaturangaben. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 802—12. Mai 1948. Inst. für allg. u. anorg. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) KIRSCHSTEIN. D 221

B. A. Sacharow und L. I. Durynina, *Die gleichzeitige Oxydation von Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff im Porzellanrohr*. Gegenüber der Einw. oxyd. Katalysatoren sind H₂ u. CO bei 500° gleich empfindlich, dagegen wird H₂ in Ggw. von CH₄ erst bei wesentlich höherer Temp. oxydiert als reiner H₂. Um nachzuweisen, daß hierbei eine teilweise Oxydation des CH₄ zu CO u. H₂ erfolgt, untersuchen Vff. das Verh. von Gemischen von 1,46(%) CH₄, 1,51 H₂ u. 0,84 CO mit Luft im Porzellanrohr bei 400—800°. Es zeigt sich, daß bis zu einem Maximum bei ca. 670° CH₄ zunehmend in H₂ u. CO übergeht; das Verhältnis H₂ : CO nimmt in den Prodd. der unvollständigen Verbrennung des CH₄ zwischen 450 u. 690° von 4 auf 0 ab; möglicherweise wird ein O-haltiges Zwischenprod.

wie CH₃OH in mit steigender Temp. abnehmender Menge gebildet. Bei CH₄ allein nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit von 670° an auf das 1,6fache zu. Die Anfangskonz. des H₂ beginnt in Ggw. von CH₄ erst von 690°, die des CO von 716° an zu verschwinden; bei 720° (vollständige Entfernung von CH₄ aus dem Verbrennungsgemisch) sind noch 45% Rest-H₂ u. 92% Rest-CO erhalten. Vollständige Oxydation des Gemischs CH₄ + H₂ + CO kann im Porzellanrohr bei Atmosphärendruck bei etwa 760° erreicht werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1539—41. 21/6. 1948. Energet. Krshishanowski-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

R. K. MÜLLER, D 225

Ernest A. Braude, *Die Kinetik der anionotropen Umlagerung*. 7. Mitt. *Die gleichzeitige Umlagerung und Hydrolyse von Propenyläthylcarbinolacetat. Allgemeine Erörterung des Mechanismus der Anionotropie und ein Vergleich der Beweglichkeit der Oxy- und Acetoxy-Gruppe*. (6. vgl. C. 1948. I. 1094.) Eingehende kinet. Unters. der Säurokatalysierten Umlagerung von Propenyläthylcarbinol (I) u. seinem Acetat (III) in wss. Dioxan-HCl in der in früherer Mitt. wiedergegebenen Weise.



Die Umlagerungsgeschwindigkeit ist proportional der Konz. an I oder III u. fast direkt proportional der Säurekonz., sie nimmt ab mit steigender Dioxankonzentration. Die bzgl. der Temp.-Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten des Mediums korrigierten Aktivierungsenergien sind fast unabhängig von der Zus. der Lsg. u. ebenso wie die Reaktionskonstanten für I u. III identisch. Die Entropie der Aktivierung ist positiv. Die Beweglichkeit der Oxy- u. Acetoxy-Gruppen ist unter den Versuchsbedingungen weitgehend ähnlich. III wird gleichzeitig u. mit einer der Umlagerung vergleichbaren Geschwindigkeit hydrolysiert. Die verschied. Geschwindigkeitsfolgen von Umlagerung u. Hydrolyse bei verschied. Temp. bestätigten, daß die Acetatumlagerung keine Folge der Hydrolyse zum Carbinol ist, sondern daß beide Rkk. kinet. unabhängig voneinander sind. Die Kinetik der Hydrolyse in III ist im wesentlichen dieselbe wie bei der Umlagerung, die Aktivierungsenergie ist aber um etwa 8 kcal/Mol. kleiner u. die Reaktionskonstante A um einen Faktor von etwa 10⁶. Die Entropie der Aktivierung ist negativ. Daher sind auch die Lösungsm.-Effekte nicht temperaturunabhängig wie auch hier die isodielekt. Energien der Aktivierung von der Zus. des Mediums nicht unabhängig sind. In wss. A. sind Umlagerungs- u. Hydrolysegeschwindigkeiten ähnlich denen in wss. Dioxan. Bei der Hydrolyse wird CH₃COOH nur teilweise in Freiheit gesetzt wegen der sich gleichzeitig abspielenden Vorgänge der Hydrolyse u. Äthanolyse von III. Bei IV erfolgt Hydrolyse ohne erneute Umlagerung u. etwas langsamer als bei III. Diese Ergebnisse über den Mechanismus der Anionotropie von Carbinolen u. Estern stehen in Übereinstimmung mit den in früherer Mitt. erörterten Umlagerungsmechanismen. Der erste Schritt besteht in der schnellen, reversiblen Bldg. eines Oxonium-Ions durch Aufnahme eines Protons aus dem Medium an den Alkoxy-Sauerstoff. Der zweite Schritt ist die geschwindigkeitsbestimmende Umlagerung, die sich zusammensetzt aus der gleichzeitigen Ablösung eines Essigsäuremol., Wanderung eines Elektronenpaares u. Wiederaufnahme von einem W- oder Essigsäuremol., nun am *p*-C-Atom. Hier sind sowohl intra- wie inter mol. Wege, vielleicht nebeneinander, in kinet. nicht mehr unterscheidbarer Weise möglich. Der dritte Schritt ist der reversible Verlust eines Protons. Eine eingehende Betrachtung der relativen Werte der kinet. Parameter bestätigt obige Schlüsse. Für die Hydrolyse ist in ähnlicher Weise eine rasche, reversible Bldg. eines Oxoniumions anzunehmen. Daran schließt sich eine langsame bimol. Rk. mit einem W-Mol., wofür die Werte der kinet. Parameter der Hydrolyse im Vgl. mit denen der Umlagerung sprechen. Strukturbetrachtungen machen eine bimol. Acyl-O-Spaltung, die „normale Art der Säurehydrolyse“ am wahrscheinlichsten. Dies wird noch durch die Tatsache bestätigt, daß in wss. A. die Hydrolyse u. Äthanolyse des Esters gleichzeitig ablaufen. Umlagerung u. Hydrolyse von III sind ein Beispiel zweier gleichzeitig sich abspielender Rkk., die unter ident. Bedingungen über dasselbe Zwischenprodukt (Oxoniumion), aber über verschied. nachfolgende Bindungsspaltungen verlaufen. —

Versuche: I, Kp.₃₀ 75°, n_D²¹ 1,4645. — III, aus I, Essigsäureanhydrid u. Pyridin bei Raumtemp., Kp.₁₈ 71°, n_D²⁰ 1,4476. — IV, Kp.₅₅ 91—93°, n_D¹⁶ 1,4570. — II aus III in 0,1 mol. HCl in 60%ig. wss. Dioxan bei 60°, Kp.₃₀ 79—80°, n_D¹⁹ 1,4770. (J. chem. Soc. London 1948. 794—804. Juni. London, Imp. Coll. of Sci. and Technol.)

E. MÜLLER, D 225

Ernest A. Braude und E. S. Stern, *Die Kinetik der anionotropen Umlagerung*. 8. Mitt. *Mediumzusammensetzung, Säurefunktion und Reaktionsgeschwindigkeit*. (7. vgl.

vorst. Ref.) In Fortführung früherer Unterss. werden die Geschwindigkeiten der säurekatalysierten Umlagerung substituierter Propenylcarbinole ($C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH=CHCH_3$ u. $CH \equiv C \cdot CH(OH) \cdot CH=CHCH_3$) in W.-Dioxan-, W.-A.- u. W.-Aceton-Mischungen in Abhängigkeit von der Medium-Zus. u. bei HCl-Konz. von 0,1n u. in bei 30° gemessen. Der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten ist der Säurefunktion der jeweiligen Mischung annähernd proportional, wie dies früher auch bei konstanter Lösungs-m.-Zus., aber variiert Säurekonz. festgestellt wurde (vgl. 1. u. 2. Mitt. C. 1946. I. 717 u. 718). Die beobachteten geringeren Abweichungen könnten darauf zurückzuführen sein, daß die Säurefunktionen unter Verwendung eines Indikators nicht genügender struktureller Verwandtschaft mit den vorliegenden Carbinolen (p-Nitranilin) gemessen wurden. Der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante u. Säurefunktion kann als Bestätigung für den angenommenen Reaktionsmechanismus (reversible Protonenanlagerung mit anschließender langsamer Umlagerung des Oxoniumions) gelten. Die Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten mit der Medium-Zus. sind danach im Wesentlichen eine Folge der Änderung des Protonengleichgewichtes $SH^+ + ROH \rightleftharpoons ROH_2^+ + S$, wobei SH^+ das solvatisierte Proton bedeutet. (J. chem. Soc. London 1948. 1982—84. Nov.) REITZ, D 225

Ss. I. Burmisstrow, *Über die Fähigkeit zur Azokuppelung von Azokomponenten ArX in Abhängigkeit von der Basizität des Substituenten X*. In Übereinstimmung mit Literaturangaben wurde gefunden, daß die Aktivität von Diazoniumverb. mit abnehmender Basizität der entsprechenden Amine zunimmt. Die Aktivität der Azokomponente ArX ist abhängig von dem Charakter des arom. Radikals Ar, wobei folgende Aktivitätsreihe gültig ist: $C_6H_5X < 2-C_{10}H_7X < 1-C_{10}H_7X < 3-CH_3OC_6H_4X$. Phenole verbinden sich nur in ionisierter Form als Phenoxyion, ArO^- , oder in Form eines solvatisierten Komplexes mit einer Base ($ArOH \dots B$). Diese Feststellung bezieht sich auch auf Arylsulfonderivate von Arylaminen. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80). 1361—69. Juli 1948. Iwanowo, Chem.-Technol. Inst.) TROFIMOW, D 225

R. A. Marcus, B. de B. Darwent und E. W. R. Steacie, *Die Quecksilber-photosensibilisierte Reaktion des Dimethyläthers*. Mit Hg-Dampf gesätt. Dimethyläther wird der selbstumkehrfreien 2537 Å-Strahlung einer Niederdruck-Hg-Ne-Lampe ausgesetzt bei 25, 165, 199, 237, 265 u. 292° u. Drucken von 4,9 bzw. 28 bzw. 110 bzw. 500 mm. Nach verschiedener Versuchsdauer werden die Reaktions-Prod. durch Tief-Temp.-Fraktionierung getrennt u. nach üblichen Methoden identifiziert. Die photochem. Rk., die bei 25° C allein hervortritt, verläuft nach $CH_3OCH_3 + Hg(^2P_1) \rightarrow CH_3OCH_2 + H + Hg(^1S_0)$ (1); $H + CH_3OCH_3 \rightarrow CH_3OCH_2 + H_2$ (2); $2 CH_3OCH_2 \rightarrow (CH_3OCH_2)_2$ (3). Man findet danach nur H_2 u. 1,2-Dimethoxyäthan. Bei höheren Temp. tritt eine Ketten-Rk. hinzu nach $CH_3OCH_2 \rightarrow CH_3 + HCHO$ (4); $CH_3 + CH_3OCH_3 \rightarrow CH_3OCH_2 + CH_4$ (5); $2 CH_3 \rightarrow C_2H_6$ (6). $CH_3 + CH_3OCH_2 \rightarrow C_2H_5OCH_3$ (7). Zusätzlich macht sich der Zerfall $HCHO \rightarrow CO + H_2$ bemerkbar. Die Abhängigkeit der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten von den Versuchsbedingungen wird qualitativ untersucht. Die Aktivierungsenergien für (4) bzw. (5) ergeben sich zu 19 bzw. 9,0 kcal unter der Annahme, daß die von (3) gleich Null ist. Die Quantenausbeute, bezogen auf umgesetzten Äther, war 1,60 bei Zimmer-Temp. u. 8 bei 292° C u. 110 mm Hg Druck. (J. chem. Physics 16. 987—93. Okt. 1948. Ottawa, Canada, National Res. Council, Dep. of Chem.) AHRENS, D 226

W. W. Lewtschenko, *Einfluß der kontinuierlichen Erneuerung des kathodischen Quecksilbers auf den Prozeß der elektrolytischen Reduktion von organischen Verbindungen*. Bei der Red. von Aconitsäure, Chinolin u. seinen Derivv. beschleunigt die kontinuierliche Erneuerung des kathod. Hg die Geschwindigkeit des Reduktionsprozesses, wobei Hg als Kathodenmaterial einen positiven katalyt. Einfl. auf die elektrolyt. Red. der genannten Verb. ausübt. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1237—44. Juli 1948. Moskau, Stomatol. Inst., Lehrstuhl für allg. Chemie.) TROFIMOW, D 227

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

A. L. Wilds und Arthur L. Meader jr., *Die Verwendung von höheren Diazokohlenwasserstoffen in der Arndt-Eistert-Synthese*. Vff. verwenden Diazoäthan (I) u. 1-Diazo-propan (II) bei der ARNDT-EISTERT-Synthese. So wurde z. B. aus 1-Naphthoylchlorid u. I α -[1-Naphthyl]-propionsäure erhalten, doch konnten die Verss. bei n. Durchführung im Gegensatz zur Rk. mit CH_2N_2 nicht immer reproduziert werden, was wahrscheinlich auf die letzte Stufe der Rk., die Umlagerung des Diazoketons, zurückzuführen sein wird. Die aus I gebildeten Diazoketone wurden im allg. zunächst als Öle erhalten. Da ihre Umlagerung mit CH_3OH-Ag_2O , $AgNO_3$ oder Cu-Pulver oft versagte, wurde sie bei Temp. zwischen 150 u. 190° mit Benzylalkohol (III) in Ggw. eines tert. Amins durch-

geführt, was zu guten Ergebnissen führt. — I u. II wurden aus N-Nitroso-N-alkylurethan nach PECHMANN [1895] dargestellt; die Meth. nach ADAMSON u. KENNER (J. chem. Soc. [London] 1935. 286; 1937. 1551) erwies sich als weniger geeignet. — Die Ausbeute an mit I gewonnenen Diazoketonen ist wesentlich mehr von der Temp. abhängig als es bei Diazoketonen aus CH₂N₂ der Fall ist; am besten wird bei — 20° gearbeitet. Über 0° findet Rk. eines zweiten Mol. I mit dem Diazoketon unter Abspaltung von N₂ u. Bldg. eines noch nicht genau untersuchten Nebenprod. statt; CH₂N₂ gibt diese Rk. nicht. — Alkali scheint die Diazoketone aus I wieder in die ursprüngliche Säure u. I zu spalten, denn bei n. durchgeführter Rk. wird nach anschließender Alkalihydrolyse ein Teil der ursprünglichen Säure wieder erhalten. Zur Feststellung der optimalen Bedingungen der Benzylalkoholmeth. wurden die Ausbeuten bei Verwendung verschied. höhersd. Alkohole in Ggw. von Dimethylanilin bestimmt (50—80% bei Verwendung von III, Phenyläthylalkohol, Octanol-(1), -(2), 2-Äthylhexanol-(1), Hexanolgemisch, Cyclohexanol, Glykol, Butylcarbitol, Phenol; Erhitzen auf 150 bis 170°); auch der Einfl. des eingesetzten tert.amins wurde bei Verwendung von III untersucht: Ausbeuten ohne tert. Amin 70%, mit Amin 73—90%, am höchsten bei γ -Kollidin u. Isochinolin (IV); Verwendung von Triäthanolamin oder Methyläthanolamin, die gleichzeitig höhersd. Alkohole u. tert. Amine sind, gab 80% bzw. 73% Ausbeute. Bei Verwendung von III u. IV liegt die optimale Reaktionstemp. zwischen 170 u. 190°; die Anwendung von 2—5 Mol III pro Mol Diazoketon ist am günstigsten. — 8 Säuren wurden in 44—70%ig. Ausbeute mit I in ihre Homologen übergeführt. II wurde mit 4 Säurechloriden ebenso umgesetzt u. gab 25—58% an gewünschtem Reaktionsprodukt.

Versuche (FF. kor.): Die Säurechloride wurden durch Kochen der Säuren mit SOCl₂ u. wenig Pyridin erhalten. *p*-Chlorbenzoylchlorid (IX), Ausbeute 85%; Kp.₁₂ 101—102°. *p*-Toluylsäurechlorid (V), 87%; Kp.₁₁ 94—95°. *p*-Nitrobenzoylchlorid, 44%; F. 71—71,5° (Bzl.). *p*-Anisoylchlorid (X), 85%; Kp.₃₀ 155,5—156°. *1*-Naphthoylchlorid, 83%; Kp.₁₃ 164—167°. *2*-Naphthoylchlorid, 73%; Kp.₂₅ 182—185°. — *N*-Äthyl-*p*-toluamid, C₁₀H₁₃ON, aus V u. 33%ig. wss. C₂H₅NH₂, aus Dioxan-W. Plättchen, F. 96—97°. *N*-Äthyl-*p*-chlorbenzamid, C₉H₁₀ONCl, aus Dioxan-W. Nadeln, F. 110 bis 111°. — β -[*1*-Naphthyl]-propionsäure, zu 60% aus *1*-Chlormethyl-naphthalin. — *N*-Äthylurethan, Ausbeute 86—92%; Kp.₁₄ 79—80°. — *N*-Nitroso-*N*-äthylurethan, 76 bis 88%; rosa, Kp.₅ 52,5—53,5°. Es werden 75% Diazoäthan (I) erzielt, wenn 25 g KOH in 100 ccm *n*-Propanol mit absol. Ae. gemischt u. bei 50° Badtemp. in längstens 5 Min. 25 g Nitrosoverb. in absol. Ae. zugegeben werden. Bei längerem Zugeben sinkt die Ausbeute ziemlich schnell ab. — Aus *N*-Nitroso- β -äthylaminoisobutylmethylketon (aus Mesityloxyd u. 33%ig. wss. C₂H₅NH₂ in 60—67%ig. Ausbeute; Kp.₁ 100—103°) wird die beste Ausbeute (46%) an I mit Na in Cyclohexanol erhalten. — *N*-[*n*-Propyl]-urethan, 97%; Kp.₂₂ 92°. *N*-Nitroso-*N*-[*n*-propyl]-urethan, 98% Rohausbeute, röteliches Öl. Daraus wie oben 57% Diazopropan (II). — *N*-Isopropylurethan, 90%; Öl, Kp.₁₃ 85°. Daraus 94% rohes *N*-Nitroso-*n*-isopropylurethan. — *N*-[*n*-Butyl]-urethan, 83% Ausbeute; Kp.₁ 71—72°. Daraus 90% rohes *N*-Nitroso-*N*-[*n*-butyl]-urethan, rotes Öl. *1*-Diazobutan wurde daraus frei gemacht u. durch Rk. mit 3,5-Dinitrobenzoesäure (VI) zu deren Butylester, F. 60—63°, identifiziert. — Die beste Meth. zur Best. des Geh. der Diazo-KW-stoff-Lsgg. ist die Umsetzung mit Benzoessäure in Ae. bei 0°, Zugabe von W. u. Titration mit 0,1 nNaOH gegen Phenolphthalein. Auch VI kann verwendet werden, wobei der Ester ausgewogen wird; diese Meth. dient vor allem zur Best. der Reinheit des Diazokohlenwasserstoffes. VI-Methylester, F. 106—107°. VI-Äthylester, F. 92—93°. VI-*n*-Propylester, F. 70—72,5°. — Die Diazoketone aus CH₂N₂ wurden durch Zugabe des Säurechlorids zu der 3fach mol. Menge CH₂N₂ in Ae., 2—12 std. Stehen bei 0—10° u. Eindampfen im Vakuum gewonnen; sie wurden als Rohprodd. weiterverarbeitet. Benzoyldiazomethan (XI), Roh-F. 44—46°. *p*-Chlorbenzoyldiazomethan (XII), C₈H₆ON₂Cl, Rohausbeute 101%; hellgelbe Nadeln aus Leichtbzn., F. 113 bis 114,5°. *p*-Toluylldiazomethan (XIII), C₉H₈ON₂, 102%; aus Leichtbzn. hellgelbe Nadeln, F. 48—51°. *p*-Anisoyldiazomethan (XIV), 102%; Roh-F. 84—88°. *1*-Naphthoyldiazomethan (XV), 100%; Roh-F. 48—50°. — Die Diazoketone aus I wurden durch Zugabe des Säurechlorids zu der doppelmol. Menge I in Ae. bei — 20°, Beseitigung des überschüssigen I bei derselben Temp. u. Erwärmen auf 0° gewonnen. *1*-[*p*-Chlorbenzoyl]-*1*-diazoäthan (VII), C₉H₇ON₂Cl, aus Leichtbzn. gelbe Prismen, F. 56—57,5°; Ausbeute 71%, daneben 8% als Öl. α -Brom-*p*-chlorpropiofenon, aus VII in Ae. durch tropfenweise Zugabe von 48%ig. HBr bis zur Beendigung der N₂-Entw.; Platten aus verd. A., F. 77—79°; 82%. Die alkal. Spaltung von VII mit wss. methanol. KOH führt nach der N₂-Entw. beim Erwärmen zur Abspaltung eines anderen Gases (vielleicht Methyläthyläther); als Hauptprod. entstehen 35% *p*-Chlorbenzoesäure, F. 235

bis 237°. — 1-[*p*-Toluy]l-1-diazoäthan (VIII), C₁₀H₁₀ON₂; Darst. wie VII; aus PAc. gelbe Prismen, F. 52—53°. Daraus mit 48% ig. HBr 65% α -Brom-*p*-methylpropiofenon, F. 78—78,5° (verd. A., dann Leichtbnz.). — 1-[*p*-Nitrobenzoyl]l-1-diazoäthan, C₉H₇O₂N₃, aus Ae. gelbe Nadeln, F. 109,5—110° (Zers.); Ausbeute 76%. — 1-[2'-Naphthoyl]l-1-diazoäthan, C₁₃H₁₀ON₂, gelbe Nadeln aus PAc., F. 109—110° (Zers.). — Die Diazoketone aus I u. CH₃COCl, C₆H₅COCl, 1-Naphthoylchlorid u. β -[1-Naphthyl]-propionylchlorid wurden als gelbe Öle erhalten u. als solche weiterverarbeitet. — V gibt mit überschüssigem I bei 0° nach 16 std. Stehen 25% einer Verb. C₁₂H₁₄ON₂ (Nadeln aus Leichtbnz., F. 80,5—81°), die auch durch 2½ std. Rk. von VIII u. I in Ae. zu 14% entsteht; sie zers. sich beim Stehen unter Gasentw. zu einem Öl, gibt mit HBr oder Essigsäure jedoch keinen N₂ ab. — Ebenso führen IX u. I zu 27% Nadeln der Verb. C₁₁H₁₁ON₂Cl, F. 90,5—91° (Leichtbnz.) mit gleichen Eigg. wie die vorst. Verb.; zu 41% entsteht sie auch aus VII u. I. CH₂N₂ reagiert nicht mit Diazoketonen, wie an einem Beispiel gezeigt wird. — 1-[*p*-Nitrobenzoyl]l-1-diazopropan, C₁₀H₉O₂N₃, Ausbeute 81%; aus Leichtbnz. gelbe Prismen, F. 97,5—98,5° (Zers.). Lösl. in Essigsäure unter langsamer N₂-Abspaltung. — Die als gelbe Öle anfallenden Diazoketone aus II u. CH₃COCl, IX u. X wurden als Rohprodd. verarbeitet. — Benzylalkohol (III) wurde durch lstd. Schütteln mit NaHSO₃-Lsg. u. dann mit 45% ig. KOH gereinigt; Kp.₁₂ 92—94°. — Die Umlagerungsrk. der Diazoketone wurde durch Lösen in ca. der 10fachen Menge gleicher Anteile III u. tert. Amin (im allg. γ -Kollidin), schnelles Erhitzen auf die gewünschte Temp. (150—190°), Ausäthern u. Verseifen des gebildeten Esters mit wss.-methanol. KOH (im Fall der Nitroverb. mit HCl + CH₃COOH) durchgeführt (Verf. A.). Zum Vgl. wurde auch die n. Ag₂O-CH₃OH-Meth. benutzt (Verf. B.). Beim Verf. C wurde das Diazoketon mit Anilin (ohne III) in ein auf 150—180° vorerhitztes Bad gegeben; nach Abklingen der Rk. wurde in Eis + konz. HCl gegossen u. das Anilid isoliert. Bei den Diazoketonen aus I wurden nach B, wenn überhaupt Rk. eintrat, schlechte Ausbeuten erzielt. — XI gibt nach Verf. B 40% Phenylelessigsäure, F. 76—77°. — Aus *p*-Nitrobenzoyldiazomethan entstehen nach B 62% *p*-Nitrophenylelessigsäuremethyl-ester, F. 50,5—51°. — *p*-Chlorphenylelessigsäure, aus XII nach B zu 64%, nach A zu 68%; F. 104—105°. — *p*-Tolylessigsäure konnte aus XIII nach B nicht erhalten werden, zu 79% jedoch nach A; F. 87—91,5°. — Gleiches gilt von *p*-Anisylelessigsäure; Ausbeute 69—76% aus XIV nach A; F. 80—84°. — 1-Naphthylelessigsäure, aus XV nach A zu 74%, nach B zu 67%; F. 130—133°. — α -Phenylpropionsäureanilid, C₁₅H₁₅ON, Ausbeute 55% (bezogen auf C₆H₅COCl) nach Verf. C; F. 131—132°. — α -[*p*-Chlorphenyl]-propionsäure, C₉H₇O₂Cl, zu 85—90% aus VII nach A; F. 57—58° (Leichtbnz.). Anilid, C₁₈H₁₄ONCl, 78% (C); F. 154,5—155°. — α -[*p*-Tolyl]-propionsäure, zu 70% (bezogen auf V) aus VIII nach Verf. A als Rohprodukt. Anilid, C₁₆H₁₇ON, 79% (C); F. 132,5—133°. — α -[*p*-Nitrophenyl]-propionsäure, 66% (A); F. 88—89°. Anilid, C₁₅H₁₄O₂N₂, 60% (C); F. 159—159,2°. Benzylester, C₁₆H₁₅O₄N, 59% (A); Kp._{0,1} 173—179°. — Im folgenden sind die Ausbeuten auf das Säurechlorid bezogen: α -[1-Naphthyl]-propionsäure, nach A zu 58%; F. 146—148°. Anilid, C₁₉H₁₇ON, 38% (C), Nadeln aus 80% ig. A., F. 154,5—155,5°. Amid, C₁₃H₁₃ON, Nadeln aus Dioxan-W., F. 127—128°. — α -[2-Naphthyl]-propionsäure, C₁₃H₁₂O₂, 48% (A); F. 129,5—130°. — γ -[1-Naphthyl]- α -methylbuttersäure, aus β -[1-Naphthyl]-propionylchlorid, 47% (A); F. 83—83,5°. — Isobuttersäureanilid, aus CH₃COCl, 44% (C); F. 104—105°. — α -Methylbuttersäureanilid, aus rohem 1-Acetyl-1-diazopropan zu 25% (C); F. 109,5 bis 110,5°. — α -[*p*-Chlorphenyl]-buttersäure, C₁₀H₁₁O₂Cl, 58% (A); F. 81,5—82,5°. — α -[*p*-Nitrophenyl]-buttersäure, 56% (A); F. 120—121,5°. — α -[*p*-Anisyl]-buttersäure, 37% (A); F. 62—63,5°. (J. org. Chemistry 13. 763—79. Sept. 1948. Madison, Univ. of Wisconsin, Labor. of organ. Chem.)

NITZSCHKE. 450

Edward G. Rietz, Richard D. Chapman und James B. Fernandez, *Dimercaptole von Acetonylaceton*. Durch Einw. von Mercaptanen auf Acetonylaceton (I) in Ggw. von HCl werden in guter Ausbeute Mercaptole erhalten (vgl. auch POSNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 33. [1900.] 2983; 35. [1902.] 493). Bei der analyt. S-Best. (vgl. SAMPEY, SLAGLE u. REID, J. Amer. chem. Soc. 54. [1932.] 3401) wurde gefunden, daß nicht alle Mercaptole mit Brom reagieren; während die Methyl- u. Äthylderiv. die theoret. Menge Brom verbrauchen, ist der Umsatz bei den höheren Gliedern der homologen Reihe nicht quantitativ. — 2.2.5.5-Tetra-[methylmercapto]-hexan, C₁₀H₂₂S₄, durch Einleiten von 0,5 Mol. HCl in I bei -10° u. Umsetzen mit CH₃SH bei 0°, später bei Zimmertemp., aus 95% ig. A. Kristalle, F. 75°; Ausbeute 71%. — Analog 2.2.5.5-Tetra-[äthylmercapto]-hexan, C₁₄H₃₀S₄, F. 27°, D.₄²⁵ 1,036, n_D²⁵ 1,5390, M_D 98,5 (ber. 98,8). — 2.2.5.5-Tetra-[*n*-propylmercapto]-hexan, C₁₈H₃₈S₄, F. -9,5°, D.₄²⁵ 1,0000, n_D²⁵ 1,5260, M_D 117,4 (ber. 117,2). — 2.2.5.5-Tetra-[*n*-butylmercapto]-hexan, C₂₂H₄₆S₄, F. -9,0°, D.₄²⁵ 0,978, n_D²⁵ 1,5151, M_D 135,3 (ber. 135,7). — 2.2.5.5-Tetra-[*n*-hexylmercapto]-hexan, C₃₀H₆₂S₄, F. 11,5°

D.²⁵_D, 0,946, n_D²⁵ 1,5060, M_D 173,0 (ber. 172,7). — 2.2.5.5-Tetra-[n-octylmercapto]-hexan, C₃₈H₇₈S₄, F. 38°. — 2.2.5.5-Tetra-[n-decylmercapto]-hexan, C₄₆H₉₄S₄, F. 58°. — 2.2.5.5-Tetra-[n-dodecylmercapto]-hexan, C₅₄H₁₁₀S₄, F. 66°. — 2.2.5.5-Tetra-[carboxymethylmercapto]-hexan, C₁₄H₂₂O₈S₄, aus Thioglykolsäure u. I, F. 166°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3486—88. Okt. 1948. Gainesville, Florida, Univ., Chem. Dep.) GOLD. 720

James Cason und Franklin S. Prout, Zur Struktur der Phthionsäure. Die maximale Drehung der Polarisationsebene für 3.13.19-Trimethyltrikosensäure (I) wird aus einem Vgl. der Drehwerte der (+)-2-Methylhexakosensäure, (+)-2-Methyldodekansäure, (+)-4-Methylhexansäure, (+)-12-Methyltetradecansäure, (+)-10-Methyloctadecansäure u. (+)-3-Methylundecansäure zu 200° berechnet. Sie beträgt ca. die Hälfte von der der Phthionsäure (II) (49,7°). Folglich kann II nicht die Konst. einer I besitzen, wie POLGAR u. ROBINSON (vgl. C. 1946. I. 1391) annehmen. — Für 2.3.21-Trimethyltrikosensäure wird die höchste aller Rotationen der Trimethyltrikosensäuren zu 49,5° berechnet. Es erscheint danach zweifelhaft, daß II eine Trimethyltrikosensäure darstellt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 879—80. Febr. 1948. Berkeley, Calif., Univ., u. Nashville, Tenn., Vanderbilt Univ., Furman Chem. Labor.) OFFE. 810

Theodor Wieland, Über eine neue Synthese dialkylierter Brenztraubensäuren. Biolog. interessante dialkylierte Brenztraubensäuren lassen sich aus GRIGNARD-Verbb. von sek. Halogenparaffinen u. Oxalester in Ausbeuten bis zu 30% darstellen, wenn man die GRIGNARD-Lsg. in einen Überschub des Esters eintropfen läßt. Als Nebenprodd. entstehen durch Rk. des Esters mit 2 Mol. GRIGNARD-Verb. Diketone.

Versuche: Methyläthylbrenztraubensäure, aus 2-Butyl-MgCl durch Eintropfen in Oxalsäurediäthylester (I) in Ae. u. Verseifen des bei 75—80°/12 mm sd. Reaktions-Prod. durch 12std. Stehenlassen mit 5%ig. KOH, erstarrendes Öl, Kp.₁₂ 78—80°, F. 30°, Ausbeute 20%. — 3.6-Dimethyloctandion-(4.5), C₁₀H₁₈O₂, neben vorst., gelbes Öl, Kp.₁₂ 75—80°. — Methylhexylbrenztraubensäure, C₁₀H₁₈O₃, aus 2-Octyl-MgBr u. I wie oben, Öl, Kp.₁₅ 140—145°, Ausbeute 38%. — 7.10-Dimethylhexandion-(8.9), neben vorst., dickes gelbes Öl. (Chem. Ber. 81. 314—16. Juli 1948. Heidelberg, KWI für medizin. Forschung, Inst. f. Chemie.) K. FABER. 870

Ja. M. Pauschkin und A. W. Toptschijew, Alkylierung von Benzol mit Propylen. Molekulare Verb. von Borfluorid mit Orthophosphorsäure erweist sich als ein sehr aktiver Katalysator für die Alkylierung von Bzl. mit Propylen. Katalysatorvorgiftungen treten hierbei nicht auf. Der Katalysatorverbrauch wird lediglich durch mechan. Verluste verursacht. Die Ausbeute an Isopropylbenzol bezogen auf Propylen beträgt 160—180%. Bei kontinuierlichem Prozeß enthält das Alkylat vor der Rektifizierung 74% Isopropylbenzol. Daneben entsteht 6—7% Polyalkylbenzol. Auf aktive Kohle aufgetragener Katalysator ist weniger akt. als fl. Katalysator. Vff. haben eine Laboratoriumsanlage für kontinuierliche Alkylierung mit gleichzeitiger Rektifizierung des Alkylats entwickelt. — 3 Skizzen. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 1065—72. Okt. 1948.) TROFIMOW. 1010

V. M. Thakor und R. C. Shah, Additionsprodukte von Anilen mit Metallchloriden. Acetessigsäureäthylesteranil-Zinkchlorid, C₁₂H₁₅O₂N·ZnCl₂, entstand bei dem Vers., das Anil in Ggw. von ZnCl₂ aus Acetessigeste u. Anilin herzustellen, F. >240° (Zers.); die gleiche Verb. entsteht auch aus den Komponenten. α-Methylacetessigsäureäthylesteranil liefert ähnliche Additionsprodd. mit ZnCl₂ u. HgCl₂. Die Acetessigesteranile aus o-Anisidin u. o- u. p-Toluidin liefern Additionsprodd. mit ZnCl₂ u. CdCl₂. Die Bldg. von Metallverb. bleibt auf die Anile von β-Ketosäureestern beschränkt; Acetophenon- u. Benzaldehydanil liefern keine Additionsverb., sondern unter Hydrolyse Anilin-Zinkchlorid. (Current Sci. 17. 330. Nov. 1948. Bombay, Royal Inst. of Science, Organ. Chem. Labor.) GOLD. 1270

Robert Behnisch, Sulfonamide mit zusätzlicher Antimalariawirkung. (Vgl. D. R. P. 734 565; C. 1943. II. 2331). Sulfanilsäureanilide, die in 3- u. 5-Stellung des Anilidrestes Halogenatome oder halogenähnliche Gruppen tragen, zeigen Wrkg. bei Malaria. Als wirksamste Verb. dieser Reihe wurde 4-Aminobenzolsulfonsäure-3'.5'-dibromanilid („Bemural“) ermittelt. Die Synth. der neuen Verb. vollzieht sich nach bekannten Methoden.

Versuche (in Klammern Wrkg. im ROEHLschen Vers. (R.) bzw. KIKUTHschen Prophylaxe-Test (K.); es bedeuten: — ohne Wrkg., + wirksam in Verdünnung 1:25 bis 1:100, ++ wirksam in Verdünnung 1:200 bis 1:100, +++ wirksam in Verdünnung über 1:1000): Darst. der substituierten 4-Aminobenzolsulfonsäureanilide durch Umsetzen geeigneter arom. Amino mit Acylaminobenzolsulfochloriden oder Nitroben-

zolsulfochloriden in Pyridin bzw. Pyridin-Aceton u. anschließende Verseifung bzw. Red. zu den freien Aminoverbindungen. *Substituierte 4-Aminobenzolsulfonsäureanilide*: 3'.5'-Dichlor-, C₁₂H₁₀O₂N₂Cl₂S, Kristalle aus A. oder Bzl., F. 150° (R. ++, K. ++); 3'.5'-Dibrom-, C₁₂H₁₀O₂N₂Br₂S, Nadeln, F. 152° (R. ++, K. ++); 3'.5'-Dijod-, F. 199° (R. ++, K. ++); 3'.5'-Bis-[trifluormethyl]-, C₁₄H₁₀O₂N₂F₆S, wattierte Kristalle aus verd. Methanol, F. 166° (R. ++, K. ++); 3'.5'-Dimethyl-, F. 149° (R. -, K. -); 3'.5'-Bis-[N.N-Dimethylsulfonamido]-, (R. -, K. -); 3'.5'-Dimethoxy-, F. 162° (R. ++, K. -); 3'.4'.5'-Tribrom-, F. 219° (R. ++, K. +); 3'.4'.5'-Trichlor-, F. 211° (R. ++, K. ++); 2'.3'.5'-Trimethyl-, F. 185° (R. u. K. -); 2'.4'-Dichlor-, F. 159° (R. u. K. -); 3'.4'-Dichlor-, F. 225° (R. u. K. -); 2'.4'.5'-Trichlor-, F. 183° (R. u. K. -); 4'-Jod-, F. 204° (R. u. K. -); 3'-Chlor-, F. 135° (R. u. K. -); 3'-Brom-, F. 142° (R. u. K. -); 3'-Methoxy-, F. 162° (R. u. K. -); 3'-Methyl-, F. 135° (R. u. K. -); 4'-[3'.5'.5'-Dimethylphenoxy]-, F. 155° (R. u. K. -). — *Substituierte 4-Acetylaminobenzolsulfonsäureanilide*: 3'.5'-Dichlor-, F. 238° (R. +, K. [+]); 3'.5'-Dibrom-, F. 244° (R. [+], K. [+]); 3'.5'-Dijod-, F. 277° (R. +, K. +); 3'.5'-Bis-[trifluormethyl]-, F. 211° (R. ++, K. ++); 3'.5'-Dimethyl-, F. 246° (R. u. K. -); 3'.5'-Dinitro-, F. 273° (R. u. K.); 3'.5'-Dimethoxy-, F. 202° (R. u. K. -); 3'.5'-Bis-[N.N-diaethylcarbonamido]-, F. 130° (R. u. K. -); 3'.5'-Dicarbonamido-, F. 280° (R. u. K. -); 3'.4'.5'-Tribrom-, F. 267° (K. +); 3'.4'.5'-Trichlor-, F. 271° (R. +, K. +); 2'.3'.5'-Trimethyl-, F. 234° (R. u. K. -); 2'-Chlor-5'-trifluormethyl-, F. 189° (R. u. K. -); 2'.4'-Dimethoxy-, F. 203° (R. u. K. -); 3'.4'-Dichlor-, F. 233° (R. u. K. -); 2'.4'.5'-Trichlor-, F. 253° (R. u. K. -); 3'-Methyl-, F. 202° (R. u. K. -); 3'-Chlor-, F. 197° (R. u. K. -); 3'-Brom-, F. 201° (R. u. K. -); 3'-Methoxy-, F. 192 (R. u. K. -); 4'-Jod-, F. 202° (R. u. K. -); 4'-[3'.5'.5'-Dimethylphenoxy]-, wachsaartig (R. u. K. -); 4'-Cyan-, (R. u. K. -). — *4-Propionamidobenzolsulfonsäureanilide*: 3'.5'-Dichlor-, F. 236° (R. -, K. [+]); 3'.5'-Bis-[trifluormethyl]-, F. 203° (R. +, K. [+]). — *4-Diäthylacetamidobenzolsulfonsäure-3'.5'-dichloranilid*, F. 192° (R. u. K. -). — *4-Phenylacetamidobenzolsulfonsäure-3'.5'-dichloranilid*, F. 204° (R. u. K. -). — *4-Acetylaminobenzolsulfonsäure-3'.5'-bis-[trifluormethyl]-anilide*: 4-n-Butyrylamido-, F. 207 (R. u. K. -); 4-Benzoylamido-, F. 252° (R. u. K. -). — *4-[α-Methyl-n-valerianylamido]-*, F. 184° (R. u. K. -). — *4-Chloracetamido*-, F. 210° (R. u. K. -). — *4-Sulfoacetamido*-, ohne F., (R. +, K. +). — *4-Dimethylaminobenzolsulfonsäure-3'.5'-dimethylanilid*, F. 161° (R. u. K. -). — *4-Dimethylaminobenzolsulfonsäure-3'.5'-dichloranilid*, F. 195 (R. +, K. +). — *4-[o-Oxybenzalimino]-benzolsulfonsäure-3'.5'-dichloranilid*, F. 164° (R. ++, K. +). — *4-[p-Nitrobenzalimino]-benzolsulfonsäure-3'.5'-dichloranilid*, F. 176° (R. +, K. +). — *4-p-Nitrobenzolsulfonsäure-3'.5'-disubstituierte Anilide*: 3'.5'-Dibrom-, F. 172° (R. u. K. -); — 3'.5'-Bis-[trifluormethyl]-, F. 138° (R. u. K. -); — 3'.5'-Dimethyl-, F. 164° (R. u. K. -); — 3'.5'-Dichlor-, F. 189° (R. u. K. -). — 2'.4'-Diaminoazobenzol-4-sulfonsäure-3'.5'-dichloranilid, F. 184° (R. u. K. -). — 2'.4'-Diamino-6'-carboxyazobenzol-4-sulfonsäure-3'.5'-dichloranilid, ohne F. (R. u. K. -). — 2'.4'-Diaminoazobenzol-4-sulfonsäure-3'.5'-dimethylanilid, ohne F. (R. u. K. -). — 2'.4'-Diamino-6'-carboxyazobenzol-4-sulfonsäure-3'.5'-dimethylanilid, ohne F. (R. u. K. -). — 4-[p-Nitrobenzolsulfonamido]-benzolsulfonsäure-3'.5'-dimethylanilid, F. 222° (R. u. K. -). — 4-Brombenzolsulfonsäure-3'.5'-dichloranilid, F. 150° (R. u. K. -). — *p-Tolylsulfonsäure-3'.5'-dichloranilid*, F. 153° (R. u. K. -). — 4-Brombenzolsulfonsäure-3'.5'-dimethoxyanilid, F. 117° (R. u. K. -). — 4-Na-Sulfamidobenzolsulfonsäure-3'.5'-dimethylanilid, ohne F. (R. u. K. -). — 4-Stearylamidobenzolsulfonsäure-4'-jodanilid, F. 172° (R. u. K. -). — 2-Methyl-4-amino-5-methoxybenzolsulfonsäure-3'.5'-disubstituierte Anilide: 3'.5'-Dimethyl-, F. 201° (R. u. K. -); 3'.5'-Dibrom-, F. 215° (R. u. K. -); 3'.5'-Dichlor-, F. 203° (R. u. K. -); 3'.5'-Bis-[trifluormethyl]-, F. 169° (R. u. K. -). — 2-Methylchinolin-8-sulfonsäure-3.5-disubstituierte Anilide: 3'.5'-Dimethyl-, F. 210° (R. u. K. -); 3'.5'-Dichlor-, F. 249° (R. u. K. -); 3'.5'-Bis-[trifluormethyl]-, F. 214° (R. u. K. -); 3'.5'-Dibrom-, F. 271° (R. u. K. -). — Chinolin-8-sulfonsäure-3'.5'-dibromanilid, F. 241° (R. u. K. -). (Chem. Ber. 81. 297–306. Juli 1948. Wuppertal-Elberfeld, Bayer-Forschungsstätten, Wiss.-Chem. Labor.) K. FABER. 1310

B. A. Porai-Koschitz und I. W. Gratschew, *Bau und Umwandlungen von Diazoverbindungen*. (Vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. [1946] 571.) Beim potentiometrischen Titrieren von salzsauren Diazoverbb. (I) mit der Glaselektrode wiesen Vff. zahlreiche Vorgänge nach, die nicht durch die Theorie von HANTZSCH u. a., sondern nur als Rkk. komplizierter Resonanzsysteme erklärbar sind. Diese sind sehr labil, leicht ionisierbar u. hydrolysierbar u. je nach dem p_H des Mediums tantomer umwandelbar. Die Eigg. von I werden hauptsächlich durch das amphotere Diazohydrat R·N : N·OH bestimmt, das verhältnismäßig wenig dissoziiert ist (K₁ für I aus p-Nitranilin 6,3 · 10⁻¹⁰),

aber nach Schema $R \cdot N_2^+ + OH \rightleftharpoons R \cdot N : N \cdot OH \rightleftharpoons R \cdot N_2 \cdot O^- + H^+$ bas. u. saure Ionen bilden kann. Das *Diazo-Kation* $R \cdot N : N^+$ wandelt sich mesomer in das *Diazonium-Kation* $R \cdot N^+ : N$ um; beide geben Salze ($R \cdot N_2 \cdot Cl$ aus p-Nitranilin hat p_H 5,6; Hydrolysekonstante $K_2 = 9,5 \cdot 10^{-6}$). Analog bildet das *Diazotat-Anion* $R \cdot N : N \cdot O^-$ mesomer das *Nitrosaminat-Anion* $R \cdot N^- : N : O$ einer recht starken Säure (für 0,1 n Lsg. vorst. I_{pH} 3,8; $K_1 = 2,45 \cdot 10^{-6}$) u. 2 Arten Salze, z. B. $R \cdot N : N \cdot ONa$ (p_H 10,2; $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-9}$) u. $Ar \cdot N(N : O) \cdot Na$ (p_H 9,0; $K_2 = 1,7 \cdot 10^{-9}$). Von den 4 möglichen Salzen zwischen diesen Ionen wurde das *Diazodiazotat* (II) $R \cdot N : N \cdot O : N : N \cdot R$ (p_H 8,8; $K_2 = 14,5$) u. *Diazonitrosaminat* (III) $R \cdot N : N : N \cdot (NO) \cdot R$ (p_H 7; $K_2 = 3,6 \cdot 10^{-2}$) nachgewiesen. II ist das „Diazoxyd“ von BAMBERGER (Ber. dtsch. Chem. Ges. 29. [1896] 446. 1383); III erklärt die Zers. von I zu Diazaminoverbb. nach Schema $R \cdot N : N \cdot (NO) \cdot R + H_2O \rightarrow R \cdot N : N \cdot NH \cdot R + HNO_2$. Die Beständigkeit eines *Diazoniumdiazotats* $R \cdot N(:N) \cdot O : N : N \cdot R$ u. *nitrosaminats* $R \cdot N(:N) \cdot N \cdot (NO) \cdot R$ ist sehr unwahrscheinlich. Gelöstes II u. Nitrosaminsäure gehen leicht in III über (nach 30 Min. ändert sich p_H von 8,6 bzw. 3,8 in 7,5); beim schnellen Titrieren von Na-Nitrosaminat wird nur halb so viel Säure verbraucht als beim langsamen, da im letzteren Falle außer dem Na noch das entstehende organ. Kation zu neutralisieren ist. Vff. berechneten, daß die Geschwindigkeit der Azobldg. dem Geh. von I an Diazokation entspricht. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 134—48. Jan./Febr. Leningrad, Technolog. Leningrad, Inst.)

HANNS SCHMIDT. 1310

W. F. Borodkin, *Synthese der chloresubstituierten 2-Nitrodiphenylamine*. Bei Erforschung der Bildungs-Rk. der Isomeren von Mono- u. Dichlor-2-nitrodiphenylamin aus Anilin u. seinen Chlorderiv. mit isomeren Dichlornitrobenzolen wurde festgestellt, daß nach der Beweglichkeit des Chloratoms Dinitrochlorbenzole folgende Reihe einnehmen: 2,5-Dichlornitrobenzol > 2,3-Dichlornitrobenzol > 2,4-Dichlornitrobenzol. Bei der Substitution des H-Atoms im Anilinkern mit Chlor nimmt die Reaktionsfähigkeit der Aminogruppe in folgender Reihe ab: p- > o- > m-Chloranilin. Mit zunehmender Reaktionsdauer nimmt die in Rk. tretende Chlormenge zu. Wesentlich ist die Auswahl des Lösungsm., die Bldg. der chloresubstituierten 2-Nitrodiphenylamine verläuft am günstigsten in 8facher Menge Nitrobenzol. Der bei der Rk. gebildete HCl wurde durch Zugabe von höchstens 2 Mol wasserfreiem Na-Acetat zur Reaktionsmischung gebunden. —

Versuche: 2-Nitro-3-chlordiphenylamin, $C_{12}H_9O_2N_2Cl$, durch Erwärmen einer Lsg. von 2 g 2,6-Dichlornitrobenzol (I) in 15 ccm Anilin u. 1,7 g Na-Acetat im Laufe von 20 Stdn., gelbrote Nadeln, F. 112°. — 2-Nitro-4-chlordiphenylamin, durch Erwärmen von 2,5-Dichlornitrobenzol (II) mit 10facher Anilinüberschuß, kurze rote Nadeln, F. 61°. — 2-Nitro-5-chlordiphenylamin, aus 2,4-Dichlornitrobenzol (III) u. Anilin, kurze gelbrote Nadeln, F. 110°. — 2-Nitro-6-chlordiphenylamin, aus 2,3-Dichlornitrobenzol (IV) u. Anilin, rotgelbe Nadeln, F. 55°. — Folgende Verb. wurden durch Erwärmen von Chloranilin u. Chlor- oder Dichlornitrobenzol in 8facher Menge Nitrobenzol hergestellt. — 2-Nitro-2'-chlordiphenylamin, $C_{12}H_9O_2N_2Cl$, aus o-Chloranilin u. o-Chlornitrobenzol, rotbraune Nadeln, F. 103,5°. — 2-Nitro-4,4'-dichlordiphenylamin, $C_{12}H_8O_2N_2Cl_2$, aus p-Chloranilin u. II, feine rote Nadeln, F. 150°. — 2-Nitro-4,3'-dichlordiphenylamin, aus m-Chloranilin u. II, rote Nadeln, F. 145—146°. — 2-Nitro-4,2'-dichlordiphenylamin, aus o-Chloranilin u. II, lange rotbraune Nadeln, F. 155—156°. — 2-Nitro-5,3'-dichlordiphenylamin, aus m-Chloranilin u. III, dunkelbraune Kristalle, F. 110°. — 2-Nitro-5,4'-dichlordiphenylamin, aus p-Chloranilin u. III, rotgelbe Kristalle, F. 156°. — 2-Nitro-5,2'-dichlordiphenylamin, aus o-Chloranilin u. III, kurze dicke gelbe Nadeln, F. 82,5°. — 2-Nitro-6,2'-dichlordiphenylamin, aus o-Chloranilin u. IV, rotgelbe, feine Nadeln, F. 89°. — 2-Nitro-6,3'-dichlordiphenylamin, aus m-Chloranilin u. IV, rotbraune Nadeln, F. 78°. — 2-Nitro-6,4'-dichlordiphenylamin, aus p-Chloranilin u. IV, hellrote Nadeln, F. 80—81°. — 2-Nitro-3,4-dichlordiphenylamin, aus p-Chloranilin u. I, gelbrote Nadeln, F. 149°. — 2-Nitro-3,3'-dichlordiphenylamin, aus m-Chloranilin u. I, gelbrote Kristalle, F. 97,5°. — 2-Nitro-3,2'-dichlordiphenylamin, aus o-Chloranilin u. I, gelbrote Kristalle, F. 82,5°. — Sämtliche Verb. wurden aus A. umkristallisiert. — (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 987—94. Okt. 1948. Iwanowo, Chem.-Technol. Inst.)

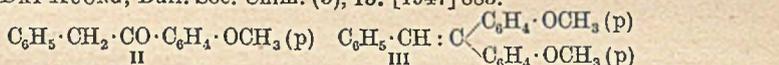
TROFIMOW. 1310

Sigurd Olsen und Engel-Margarete Enkemeyer, *Notiz über Hexahydrobenzhydrazid*. Durch Erhitzen von Hexahydrobenzoesäureäthylester mit Hydrazinhydrat wurde Hexahydrobenzhydrazid (I) gewonnen. I gibt mit Aldehyden, Ketonen, Säureanhydriden u. -chloriden gut krist. Verbindungen. Der CURTISSCHE Abbau von I führt zu Cyclohexylisocyanat. Bei dem Vers. einer Isolierung des Hexahydrobenzamid wurde Hexahydrobenzamid erhalten.

Versuche: Hexahydrobenzhydrazid (I), C₇H₁₄ON₂, aus Hexahydrobenzoesäure-äthylester u. Hydrazinhydrat durch 8std. Erhitzen auf 100°, Kristalle aus A., F. 158 bis 159°. — CURTUSCHER Abbau von I durch Lösen in nHCl u. Zugabe von NaNO₂-Lsg. bei —3°. — Verschiedene krist. Flocken zersetzen sich unter Gasentw., dabei entsteht *Hexahydrobenzamid* C₇H₁₃ON, Blättchen aus W. oder Bzl., F. u. Misch.-F. 184 bis 185°. Nach Zugabe weiterer NaNO₂-Lsg. zu den krist. Flocken bildet sich *Cyclohexylisocyanat* (II), C₇H₁₁ON, Fl., Kp.₁₀ 54°, Kp.₇₄₆ 166°. — *Cyclohexylurethan*, C₉H₁₇O₂N, F. 58—59°. — *Hexahydrosaligenin-bis-[cyclohexylurethan]*, C₂₁H₃₉O₄N₂, watteähnliche Kristalle aus Bzl., F. 168—169°. — *Cyclohexylharnstoff*, C₇H₁₄ON₂, lange Nadeln aus W., F. 192—194°. — *Hexahydroacetanilid*, C₈H₁₅ON, aus II durch trockene Dest. mit KOH u. Behandeln des Destillates (Kp._{745,5} 102—104°) mit Acetanhydrid, Kristalle aus Bzn., F. 107—107,5°. — *N-Acyl-N' (?) hexahydrobenzoylhydrazine*: Darst. durch Erwärmen von I mit Acylchlorid in Bzl. oder ohne Lösungsmittel; *N-Acetyl-*, C₉H₁₆O₂N₂, Kristalle aus A., F. 183°; *N-Benzoyl-*, C₁₄H₁₈O₂N₂, Kristalle aus A., F. 189°; *N-Hexahydrobenzoyl-*, C₁₄H₂₃O₂N₂, Kristalle aus Amylalkohol, F. 284—285°. — *Hexahydrobenzoylhydrazone*: Darst. durch 2std. Erhitzen der Komponenten im Wasserbad. *Acetaldehyd-*, C₉H₁₆ON₂, aus A., F. 142°; *Aceton-*, C₁₁H₁₉ON₂, aus Aceton, F. 133—134°; *Crotonaldehyd-*, C₁₁H₁₈ON₂, aus A. F. 151°; *Cyclohexanon-*, C₁₃H₂₂ON₂, aus A. F. 157°; *Acetophenon-*, C₁₅H₂₀ON₂, aus A., F. 178°; *Benzaldehyd-*, C₁₄H₁₈ON₂, aus A., F. 165°; *p-Oxybenzaldehyd-*, C₁₄H₁₈O₂N₂, aus A., F. 225—226°; *Salicylaldehyd-*, C₁₄H₁₈O₂N₂, aus A., F. 174—175°; *Anisaldehyd-*, C₁₅H₂₀O₂N₂, aus A., F. 161—162°; *Piperonal-*, C₁₅H₁₈O₃N₂, aus Amylalkohol, F. 210°. (Chem. Ber. 81. 359—61. Juli 1948, Göttingen, Chem. Inst.)

K. FABER. 2000

Dat Xuong, Paul Cagniant und Charles Mentzer, *Synthese des Brom-[dimethylmercapto]-triphenyläthylens*. Zur Prüfung der physiolog. Wirksamkeit einer östrogenen Verb., in der die beiden O-Atome durch S-Atome ersetzt wurden, zogen Vff. das *Bromdimethoxy-triphenyläthylen* (I) heran. Die Rk. des Phenylessigsäurechlorids mit Anisol in Ggw. von AlCl₃ von MENTZER u. DAT XUONG (Comm. au XI^e Congrès international de Chimie, Londres, 1947) wurde als Analogon genommen. Es entsteht hierbei, wenn man tropfenweise das Säurechlorid zum Anisol-AlCl₃-Gemisch zugibt, das reine Keton II bzw. das Äthylen-Deriv. III; wenn man bei Ersatz des Anisols durch das *Thioanisol* AlCl₃ in das Thioanisol-Säurechlorid-Gemisch einträgt, so bildet sich mit befriedigender Ausbeute das *Bis-[methylmercapto]-triphenyläthylen*, dessen direkte Bromierung in Essigsäure zur gesuchten Verb. führt (vgl. MENTZER u. DAT XUONG, Bull. Soc. Chim. (5), 15. [1947] 885).



Versuche: In ein Gemisch von 3 Mol Thioanisol u. 1 Mol Phenylessigsäurechlorid wird unter kräftigem Rühren in kleinen Portionen 1,1 Mol AlCl₃ eingetragen. Man beläßt das Gemisch 48 Stdn. bei Raumtemp. u. behandelt wie üblich. Es bildet sich ein Gemenge von *p-Methylmercaptophenylbenzylketon* (IV), C₁₅H₁₅OS u. von *Bis-[p-methylmercapto]-triphenyläthylen* (V), C₂₂H₂₀S₂. IV (F. 98°) ist leicht in warmem A. lösl., V (F. 112°) dagegen in warmem A. wenig lösl. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaue Färbung. Die Bromierung erfolgt durch Br in essigsaurer Lsg. bei gewöhnlicher Temp. u. im Tageslicht. Das Brom-bis-[p-methylmercapto]-triphenyläthylen, C₂₂H₁₉S₂Br schmilzt bei 133°. Dieses Verb., kastrierten Ratten verabreicht, wirkt selbst in einer 5 mg-Dosis nicht östrogen. Die etwaige antiöstrogene Aktivität wird noch untersucht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1453—54. 3/5. 1948.)

FREYTAG. 2260

Ju. Ss. Salkind und P. Ss. Batajew, *Über die Wasserstoffanlagerung an Acetylen-derivate*. 37. Mitt. *Ester des Tetraphenylbutindiols und ihre katalytische Hydrierung*. (36. vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 15. (77). [1945] 90.) Untersucht werden die Äther u. Ester des *Tetraphenylbutindiols* (I) sowie die Hydrierung dieser Prodd., die bei den Monocestern sehr unvollständig verläuft, während Diester überhaupt nicht hydrierbar sind. Dieser Umstand wird durch ster. Hindernisse infolge zu großer Raumerfüllung bedingt, so daß der Zutritt der H-Atome zu der dreifach-Bindung erschwert wird.

Versuche: *Verb.* C₃₀H₂₆O₄, durch Oxydation des Dimethyläthers von I mit CrO₃, nicht kristallisierbare orangefarbene M.; *Semicarbazon*, C₃₁H₂₉O₃N₃, gelbe Kristalle, F. 151—152°; *Chinoxalinderiv.*, C₃₈H₃₀O₂N₂, Kristalle, F. 172—173°. Oxydation des Diketons mit CrO₃ in Eisessig führt zu Kristallen der *Verb.* C₁₅H₁₄O₃, F. 99—100°. Oxydation des Diäthyläthers des I mit CrO₃ ergibt eine dunkelrote, nicht kristallisier-

bare M. von 1.1.4.4-Tetraphenyl-1.4-diäthoxybutandion-(2.3), C₃₂H₃₀O₄; Semicarbazon, C₃₃H₃₃O₄N₃, F. 158—159°; Phenylhydrizon C₃₃H₃₀O₃N₂ aus Bzl. u. PAc. F. 127—128°; Chinoxalinderiv., C₃₅H₃₄O₂N₂, F. 182°. Oxydation des Diketons gibt Althoxydiphenyl-essigsäure, C₁₆H₁₆O₃, F. 114; Ag-Salz, C₁₆H₁₅O₃Ag. Halogenierung des I mit J in Bzl. u. A. gibt Dijodtetraphenylbutendiol C₂₆H₂₂O₂J₂, kleine Kristalle aus Ligroin, lösl. in Chlf. u. Aceton. — 1.1.4.4 Tetraphenyl-1.4-dimethoxy-2.3-dibrombuten, C₃₀H₂₀O₂Br₂ Kristalle aus Ligroin, F. 196—197°. — 1.1.4.4-Tetraphenyl-1.4-diäthoxy-2.3-dibrombuten C₂₂H₃₀O₂Br₂, F. 199—200°. — 1.1.4.4-Tetraphenyl-1.4-dipropoxy-2.3-dibrombuten, C₃₃H₃₄Br₂O₂, kleine Kristalle aus Ä., F. 194—195°. — Monoacetal des I, C₃₀H₂₄O₃, Kristalle aus Ac., F. 138°; Hydrierungsprod. des Monoacetats, Kristalle aus A., F. 157°. — Diacetal, C₃₂H₂₆O₄, aus Ligroin, F. 168—170°. Hydrierung des Diacetats kommt nach Anlagerung von etwa 5% H₂ zum Stillstand; Tetraphenylbutendiol, F. 149°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17. (79.) 1858—67. Okt. 1947. Leningrad, Pädagog. Herzen-Inst.) HUENE. 2270

Ju. Ss. Salkind und L. Shurawlewa, Über die Wasserstoffanlagerung an Acetylen-abbkömmlinge. 38. Mitt. Ein Erythrit der Diacetylenreihe und seine katalytische Hydrierung. (37. vgl. vorst. Ref.) Aus Dimethylacetylenylcarbinol u. Benzil wurde gemäß Schema (CH₃)₂C(OMgBr)C : CMgBr + (C₂H₅CO)₂ → [(CH₃)₂C(OMgBr)C : C : C(OMgBr)C₂H₅]₂ 2.9-Dimethyl-5.6-diphenyldeca-diin-(3.7)-tetraol-(2.5.6.9) (I, vermutlich in 2 stereoisomeren Formen) gewonnen. I gibt in Eisessig + Pyridin bzw. H₃PO₄ Di- oder Tetraacetal (II), mit KMnO₄ Oxyisobutter- u. Benzoesäure. Beim Hydrieren verhält sich I wie Acetylen-γ-glykole, mit koll. Pd (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 3. [1933] 91) entsteht das Decadien-tetraol, mit Pt-Schwarz das Decan-tetraol; analog reagiert II, wird aber mit Pt offenbar bis zum KW-stoff hydriert.

Versuche: 2.9-Dimethyl-5.6-diphenyldeca-diin-(3.7)-tetraol-(2.5.6.9), C₂₄H₂₈O₄, aus (CH₃)₂C(OH)C : CH u. C₂H₅MgBr in Ac., Einrühren von Benzil in Ac. (am folgenden Tag) bei 20°, Zers. nach 2 Tagen mit gesätt. NH₄Cl + etwas HCl, feinkrist. Pulver aus A., F. 144—145°; Ausbeute 66,6%; daneben aus der Mutterlauge große Kristalle aus A., F. 65—66° (vermutlich ein Stereoisomeres), viel leichter lösl. als I; Ausbeute ca. 14%; gibt mit Br₂ oder Äthylbromid in Chlf. kein Bromderiv., mit Na in A. CH · CH, mit KMnO₄ + wenig K₂CO₃ in Aceton eine angenehm riechende Fl.; durch Ae.-Extraktion neutrales, dunkelgelbes Öl; hieraus Semicarbazon, F. 181—182°; daneben Benzoesäure u. Oxyisobuttersäure als C₄H₇O₃Ag; Diacetal, C₂₈H₃₀O₆, aus I mit (CH₃CO)₂O in Ggw. von Pyridin u. Na-Acetat; Kristalle, F. 132—133°; Tetraacetal (III), C₃₂H₃₄O₈, aus I mit (CH₃CO)₂O in Ggw. von H₃PO₄ (D. 1,7) durch langsame Rk. bei 20—25°, nach 7 Tagen Kristalle aus Aceton, Bzl. oder Äthylacetat, F. 150—153°; Ausbeute 55,4%. — 2.9-Dimethyl-5.6-diphenyldecadien-(3.7)-tetraol-(2.5.6.9), aus I mit H₂ + koll. Pd in Äthylacetat (schnelle Hydrierung der einen C · C-Bindung, dann langsame Rk.), Abdampfen des Lösungsm. im Vakuum, Kristalle, F. 146,6—147,5° (Zers.); mit Alkali keine CH : CH-Entwicklung. — Decanderiv. aus I, analog mit Pt-Schwarz, dickes gelbliches Öl, oder aus III mit Pd, Kristalle vom F. 143—151°, mit Pt ein Öl. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 984—89. Mai 1948.) HANNS SCHMIDT. 2270

Ju. Ss. Salkind und N. Iremadse, Über die Wasserstoffanlagerung an Acetylen-derivate. 39. Mitt. Die katalytische Hydrierung eines Glykols der Diacetylenreihe. (38. vgl. vorst. Ref.) Die Hydrierung eines Glykols der Diacetylenreihe wird an 2.7-[Di-p-tolyl]-octadiin-(3.5)-diol-(2.7) (I) untersucht, das durch Anlagerung von Acetylen an Methyltolylketon u. nachfolgende Kondensation mit CuCl nach SALKIND u. AISIKOWITSCH (C. 1937. I. 4783) gewonnen wurde. Beim Erwärmen in A. in Ggw. von wenig HCl erleidet dieses Isomerisation unter Bldg. eines Öls von noch unbekannter Konst., Kp.₅ 184—186°, das keine OH-Gruppen mehr enthält, ein Semicarbazon vom F. 192° gibt u. gegen Bromwasser beständig ist. Bei der katalyt. Hydrierung verhält sich I analog den γ-Glykolen der Acetylenreihe (vgl. vorst. Ref.), bei Ggw. von Pd lagern sich 4 Atome H an unter Übergang der dreifachen in Doppelbindungen, mit Pt geht die Rk. weiter bis zum gesätt. Endprod. unter Anlagerung von 8 Atomen H. Die Hydrierungen werden bei Zimmertemp. u. gewöhnlichem Druck durchgeführt.

Versuche: Methyl-p-tolylacetylenylcarbinol, durch Einleiten von Acetylen in eine Aufschlammung von 57 g gepulvertem KOH in 200 ccm trockenem Ac. bei —10° u. tropfenweise Zugabe von 32 g Methyl-p-tolylketon in Ac. innerhalb 3 Stdn., Versetzen des Reaktions-Prod. nach 24std. Stehen mit W. u. Extraktion mit Ae., Öl, aus Bzl. u. A. Nadeln, F. 121—122°; Ausbeute 53%. — 2.7-[Di-p-tolyl]-octadiin-(3.5)-diol-(2.7) (I), aus vorst. Carbinol (5 g) in A. durch tropfenweise Zugabe zu einer Lsg. von CuCl (20 g),

NH_4Cl (50 g) u. 0,75 cem konz. HCl in 200 cem W. bei Raumtemp. unter fortwährendem Durchleiten von Luft (sonst 4fache Reaktionsdauer), nach Stehen über Nacht Aufnahme in Ae., rhomb. Kristalle, F. 128—129°; Ausbeute 94%; Oxydation mit KMnO_4 ergibt neben Methyl-p-tolykaten die *Oxysäure* $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$, als *Ag-Salz* isoliert, u. Oxalsäure. — 2,7-[Di-p-tolyl]-octadien-(3,5)-diol-(2,7), durch Hydrierung von I mit koll. Pd in A., aus A. sechseckige Prismen, F. 114—115°; KMnO_4 -Oxydation führt zu den gleichen (vorst.) Produkten. — 2,7-[Di-p-tolyl]-octandiol-(2,7), durch Hydrierung von I mit Pt-Schwarz in A., Prismen, F. 105—106°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 1554—59. Aug. 1948.) HELD. 2270

Ju. Ss. Salkind und I. P. Chasowa, Über die Wasserstoffanlagerung an Acetylen-derivate. 40. Mitt. Katalytisches Hydrieren einfacher Äther von Acetylen- γ -glykolen. (39. vgl. vorst. Ref.) Beim Hydrieren von Tetramethylbutindioläthern (I), $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OR})\cdot\text{C}:\text{C}(\text{OR})(\text{CH}_3)_2$, lagern die Dimethyläther H_2 schneller, die Dibutyläther dagegen langsamer an als das nichtverätherte Butindiol; das Verh. der Monobutyläther liegt zwischen beiden. Die dargestellten Butendiöldialkyläther (II) lagern schneller Br an als I, die aus ihnen gewonnenen Dibromide sind jedoch weniger haltbar als die aus I.

Versuche: Tetramethylbutindiolmethyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, aus Tetramethylbutindiol, CH_3OH u. wenig konz. H_2SO_4 durch 8std. Verrühren bei 60—65°, fraktioniert Dest. u. Reinigen mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ (Athantw.), schwach u. angenehm riechende Fl., Kp. 164—166°, $D_{20} 0,8679$, $n_D^{20} 1,42777$; Ausbeute 40%, bei 24std. Erhitzen 72%; als Nebenprodd.: 2,5-Dimethylhexen-(1)-in-(3)-ol-(5), Kp. 158—160°; Methyläther, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, Kp. 155—156°; hieraus mit H_2 + Pt Tetramethylbutanolmethyläther; $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}$, Kp. 159—160°; 2,5-Dimethylhexadien-(1,5)-in-(3), gelbliche Fl., Kp. 125—127°, polymerisiert bald zu einer glasartigen Masse. — Tetramethylbutindiol dibutyläther, $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$, analog durch 24std. Erhitzen mit n-Butanol bei 80—90°, angenehm riechende Fl., Kp. 10 72—74°, Kp. 13 78—80°, Kp. 750 182—184°, $D_{18} 0,8510$, $n_D^{18} 1,43507$; Monobutyläther, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$, Kp. 10 102—104°, Kp. 760 213—214°, $D_{12} 0,8727$, $n_D^{12} 1,43818$. — Durch Hydrierung von I mit H_2 + koll. Pd wurden folgende Tetramethylbutendiöldäther dargestellt: Dimethyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, Kp. 179—180°, $D_{20} 0,8633$, $n_D^{20} 1,42807$, (Mol. Ref.) MR 51,26; hieraus mit KMnO_4 Methoxyisobuttersäure u. etwas 2,5-Dimethyl-2,5-dimethoxyhexandion-(3,4), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, gelbes scharfriechendes Öl, Kp. 84—87°; Semicarbazon, F. 148—150° (Zers.). Dibutyläther, Kp. 190—191°, $D_{18} 0,8475$, $n_D^{18} 1,43888$, MR 79,36. Monobutyläther, Kp. 217—218°, $D_{18} 0,8723$, $n_D^{18} 1,43868$, MR 60,27. — Tetramethylbutandioläther, analog mit Pt-Schwarz: Dimethyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$, schwach, charakterist. riechende Fl., Kp. 183—184°, $D_{20} 0,8500$, $n_D^{20} 1,42588$, MR 52,33. Dibutyläther, Kp. 199—200°, $D_{20} 0,8367$, $n_D^{20} 1,43217$, MR 79,97. Monobutyläther, Kp. 223—225°, $D_{21} 0,8703$, $n_D^{21} 1,43849$, MR 60,95. — Dibromtetramethylbutendiöldäther: Dimethyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_2$, aus I (4 Stdn.), gelbliche haltbare Fl., Zers. bei Vakuumdest.; analog Dibutyläther, $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Br}_2$. — Dibromtetramethylbutandioläther: Dimethyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Br}_2$, aus II (2 Stdn.; lebhaftere Rk. als bei I), gelbliche Fl., dunkelt beim Stehen (HBr-Entw.); analog Dibutyläther, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Br}_2$. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 2135—44. Dez. 1948. Leningrad, Pädagog. Herzen-Inst., Labor. für organ. Chem.) HANNS SCHMIDT. 2270

Ju. Ss. Salkind, Über die Abhängigkeit des Verlaufs der katalytischen Hydrierung der Acetylenabkömmlinge von der Gegenwart freier Hydroxyle. 41. Mitt. Über Faktoren, die die Abhängigkeit des Verlaufs der katalytischen Hydrierung der Acetylenglykole von ihrem Bau bedingen. (40. vgl. vorst. Ref.) Beim Hydrieren von Acetylen- γ -glykolen, ihren Äthern u. Acetylenalkoholen $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CR}_2$, in Ggw. von Pd hindert (außer der Größe der Radikale R u. des räuml. Molekülbaues) die Nachbarschaft der COH-Gruppen zur C=C-Bindung, die die Bldg. von Fünfringen bewirken u. die C=C-Bindung, z. B. gemäß nebenst. Formel, absättigen, eine weitere Hydrierung der Äthylenverbindungen. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 2149—52. Dez. 1948. Leningrad, Technol. Lensowjet-Inst.) HANNS SCHMIDT. 2270

B. P. Fedorow und A. A. Spryskow, Trennung von 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalinen. Die Trennung der beiden Verb. erfolgt durch Krist. aus H_2SO_4 oder Anilin. Die günstigsten Ergebnisse werden erzielt beim Auflösen von 50 g techn. Dinitro-naphthalin in 240 bis 250 g 98,5—100%ig. H_2SO_4 bei 95—100°. Nach Abkühlen auf 40° wird 1,5-Dinitronaphthalin abgetrennt, das Filtrat mit 28 g W. versetzt, wobei 1,8-Dinitronaphthalin gefällt wird. Ausbeute der 1,5-Verb. 24%, der 1,8-Verb. 53%. Die Löslichkeit der 1,5-Verb. in H_2SO_4 beträgt bei 100° 2,7 g in 100 g Lsg. gegenüber 14,8 g der 1,8-Verb. Beim

Krist. von 1 Teil techn. Dinitronaphthalin aus 3,6 Teilen Anilin werden 26–28% 1.5-Verb. mit einem Reinheitsgrad von 90% erhalten. Durch Zugabe von 4,8 Teilen 22%ig. HCl zum Filtrat scheiden sich 55–60% 1.8-Verb. aus. Die Reinigung der 1.5-Verb. erfolgt mit 5%ig. Na₂SO₃-Lsg., der 1.8-Verb. mit 90%ig. H₂SO₄. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 1014–18. Okt. Iwanowo, Chem.-Technol. Inst.)

TROFIMOW. 2700

I. I. Woronow, *Über den Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf den Hydrolyseprozess der 2.8-Naphtholsulfonsäure*. Die hydrolysierende Wrkg. von W. auf 2.8-Naphtholsulfonsäure (I) nimmt bis zu einem Verhältnis 1 Mol W. zu 1 Mol H₂SO₄ zu. Weitere Erhöhung der Wassermenge bringt keine Zunahme der Hydrolyse. Bei Sulfurierung von I mit wasserfreier H₂SO₄ tritt kaum Hydrolyse ein, I wird mit 66% Ausbeute zu 2.6.8-Naphtholsulfonsäure sulfuriert. Bei Sulfurierung mit 1 Mol H₂SO₄ + 1 Mol W. wird I mit 85% Ausbeute zu 2.6-Naphtholsulfonsäure hydrolysiert. Diese Prozesse verlaufen unabhängig von der Menge des Sulfurierungsmittels, der Temp. u. Zeit. Bei geringeren Wassermengen — 0,25 bis 0,5 Mol W. auf 1 Mol Säure — tritt schon in 3 Stdn. ein Gleichgewicht zwischen dem Sulfurierungs- u. Hydrolyseprozess ein. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 1002–05. Okt. 1948.)

TROFIMOW. 2700

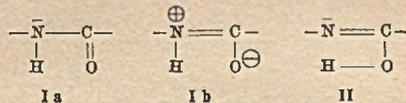
W. W. Koslow, *Untersuchungen in der Anthrachinon-Reihe*. 13. Mitt. *Wirkung von Sulfonierungsmitteln auf α - und β -quecksilberhaltige Anthrachinonverbindungen*. (12. vgl. Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 61. [1948.] 281; 11. vgl. C. 1949. II. 1402.) *Saures α -Anthrachinonylmercurisulfat (α -I)* gibt mit Oleum u. ClSO₃H annähernd dieselben Prodd. wie *Anthrachinon (II)* unter den gleichen Bedingungen u. bei Ggw. von Hg. Die Bldg. von *α -Anthrachinonsulfonsäure (α -III)* erfolgt schneller u. in größerer Ausbeute bei niedrigerer Temp. als bei Sulfonierung von II in Ggw. von Hg. — Mit Oleum + NaCl u. ClSO₃H erniedrigt sich dagegen die Ausbeute an α -III u. erhöht sich diejenige von II; außerdem tritt β -III auf. — *Symm. α . α' -u. β . β' -Dianthrachinonylquecksilber* geben mit Oleum hauptsächlich α -u. β -III u. als deren Zersetzungsprodd. α - bzw. β -I u. II, mit ClSO₃H aber *Chloranthrachinone (V)* sowie α -III bzw. β -Anthrachinonylmercurichlorid. — α - u. β -III lassen sich aus verd. H₂SO₄-Lsgg. der Sulfonsäuren mittels 1%ig. Chrysoidin quantitativ als C₁₄O₂H₇SO₃H·C₁₂H₁₂N₄ u. β -III (nicht α -III) mit Benzidinbisdiazoniumchlorid als (C₁₄O₂H₇SO₃)₂(C₁₂H₈N₄) fällen.

Versuche: Die Sulfonierung von *saurem α -Anthrachinonylmercurisulfat (α -I)* (entsprechend wurde auch die Sulfonierung von II durchgeführt): 1. mit 5%ig. Oleum 1 Stde. bei 100° ergab an Ausbeute 39% II, 38% α -III u. 23% α -I, 2. mit 15%ig. Oleum 1,5 Stdn. bei 120° 88% α -III, 8% II u. 3% 1.5- u. 1.8-IV, 3. mit 15%ig. Oleum + NaCl (3:0,25) analog 75% α -III, 16% II u. 5% β -III, 4. mit 1 Mol ClSO₃H (auf 1 Mol I) 3 Stdn. bei 135° 75% II u. Spuren β -Anthrachinonsulfochlorid (VI), 10% α -III u. 9% β -III, 5. mit 6 Mol ClSO₃H analog (durch frakt. Kristallisation aus Ligroin) je 39% II u. VI, 10% α -III u. 9% β -III. — Sulfonieren von *α . α' -Dianthrachinonylquecksilber* wie vorst. 1. mit 20%ig. Oleum ergab 72% α -III, 16% α -I u. 8% II, 2. mit ClSO₃H (aus 2,4 g Ausgangsprod.) 0,55 g α -V (aus A.), 1,35 α -III u. 0,08 II. — Sulfonieren von *β . β' -Dianthrachinonylquecksilber* wie vorst. 1. mit 20%ig. Oleum ergab 79% β -III, 5% α -III, je 6% II u. β -I (C₁₄O₂H₈SHg, dunkelgraues Pulver, Zers. < 300°, lösl. ohne Zers. nur in H₂SO₄-Monohydrat bis 80°, etwas stabiler als α -I, Zers. durch 6std. Erhitzen in Essigsäure mit HClO₂ bei 105° zu β -V), 2. mit ClSO₃H (durch Extraktion mit Chlf.) 0,6g β -Anthrachinonylmercurichlorid, C₁₄H₇O₂HgCl (aus Phenol graue mikroskop. Prismen) u. 0,5 g β -V (durch Extraktion mit A.) + VI + II (beide aus Ligroin). (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) 2094–2102. Dez. 1948. Moskau, Chem.-Technolog. Mendelejew-Inst.)

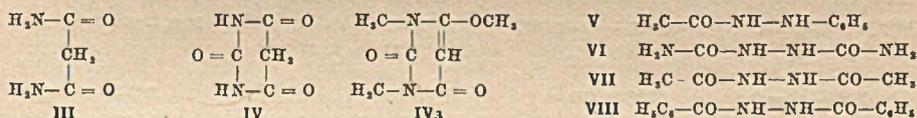
HANNS SCHMIDT. 2800

Fritz Arndt, Lotte Loewe und Lütfi Ergener, *Probleme der Feinstruktur von carbonamidhaltigen Ringsystemen*. Die vorliegende u. die folgende Arbeit behandeln die Fragen, ob u. unter welchen Umständen ein Ringsystem, in welches eine Carbonamid-Gruppe (I a) eingebaut ist, „aromat.“ Charakter hat, u. wann diese Aromatisierung auf einer Umlagerung der Carbonamid- in die Lactim-Gruppe (II) beruht. Das Vorhandensein von II läßt sich (ohne Aussage über ihr Mengenverhältnis im Gleichgewicht) dadurch nachweisen, daß mit *Diazomethan (Dzm)* teilweise oder ausschließlich ihr O-Methylderivat entsteht; bildet sich nur N-Methylderiv., so ist dies nach allen Erfahrungen ein Beweis für völliges Fehlen von II. Ein cycl. Carbonamid kann auch ohne Lactimisierung zu II „aromat.“ sein: Der aromat. Zustand eines Ringsyst. setzt theoret. voraus, daß in einem Fünf- oder Sechsring 6 π -Elektronen ihre Anteiligkeit nach beiden Seiten wechseln können (vgl. die Mesomerie zwischen den beiden KEKULÉ Formeln des Benzols!); er äußert sich experimentell im Fehlen der für Olefine charak-

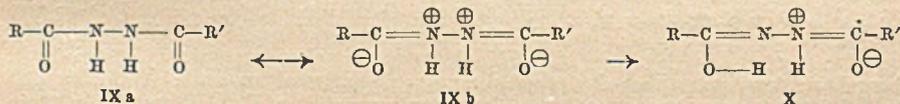
terist. Doppelbindungseigenschaften. Früher nahm man an, daß eine Gruppe Ia nur dann Glied eines arom. Ringes sein könne, wenn sie sich zuvor zu II tautomerisiert, ähnlich wie eine Ketogruppe $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ es nur durch Enolisieren zu $-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-$ kann. Nach heutiger Theorie kann Ia auch ohne Platzwechsel des Protons an einer arom. 6π -Elektronenmesomerie teilnehmen, weil am N-Atom ein einsames Elektronenpaar zur Verfügung steht, das eine Mesomerie $\text{Ia} \leftrightarrow \text{b}$ in Richtung auf den zwitterion. Zustand Ib erlaubt. Bei cycl. Carbonamiden ist also das Fehlen von II noch kein Beweis für nicht-aromat. Charakter;



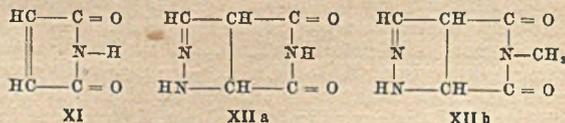
letzterer äußert sich dann vielmehr im Verh. anderer Teile des Ringsystems. Eine Isolierung von je zwei, den Formeln I u. II entsprechenden Individuen wird hier, im Gegensatz zu echten Keto-Enol-Tautomeren, für ausgeschlossen angesehen, weil das Proton in „Hetero-Tautomeren“ zu beweglich ist. Gleichwohl zeigen die Experimente, daß in Lösung beide Formen als chem. verschied. Individuen auftreten; die Hypothese des „mesohydric tautomerism“ von HUNTER (J. chem. Soc. [London] 1945. 806), nach der es in solchen Fällen nur eine „mesohydr.“ Form geben soll, wird abgelehnt. Auch im kristallinen Zustand, wo zwischenmol. H-Brücken die Verhältnisse zu verwischen scheinen, ist das Proton stets einem der beiden Atome zuzuordnen, wobei für unflüchtige u. in hydrophoben Solventien schwerlös. Stoffe stets die Lactamform $\text{Ia} \leftrightarrow \text{b}$ die wahrscheinlichste ist; erst beim Lösen erfolgt mehr oder weniger weitgehende Tautomerisierung zu II. — *Malonsäurediamid* (III) gibt mit alkoh. FeCl_3 keine Färbung u. reagiert nicht mit Dzm, während das cycl. Deriv. *Barbitursäure* (IV) Enolrkk. zeigt u. von Dzm in den Enoläther IVa der N,N'-Dimethyl-IV umgewandelt wird (BILTZ u. WITTEK, Ber. dtsh. chem. Ges. 54. [1921.] 1034). Die Enolisierung der Ketogruppe wird hier dadurch erzwungen, daß das π -Elektronenpaar der Enoldoppelbindung u. die beiden einsamen N-Elektronenpaare ein arom. 6π -Elektronen-Mesomerisys. bilden, ohne daß die beiden Gruppen I lactimisieren. Entsprechend geben weder *Acetylphenylhydrazin* (V)



noch *Hydrazodicarbonamid* (VI) weder Enolrkk. noch mit Dzm O-Methylderiv.; ihre saure Natur beruht also auf NH-Acidität. *Symm. Diacetyl-* u. *Dibenzoylhydrazin* VII bzw. VIII reagieren mit Dzm langsam zu *Mono-OCH₃-Derivaten*. Eine zwischen zwei C-Atomen stehende „Dicarbonylhydrazid“-Gruppe IX a kann also für sich allein tautomerisieren, aber nur an einer Carbonamidgruppe. Dies wird mit dem „Di-Kation“-

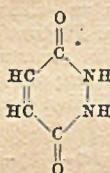


Effekt erklärt: Bei gleichzeitiger Mesomerie der beiden Carbonamidgruppen IX a \leftrightarrow b treten zwei positive Pole an benachbarten Atomen auf; dadurch wird der Übertritt des einen Protons an den Sauerstoff begünstigt, während die verbleibende CO-NH-Gruppe sich wie jede andere gemäß Ia \leftrightarrow b verhält u. nicht zu II tautomerisiert. Wenn also IX a in einen Ring eingebaut ist, so kann u. U. eine Hälfte davon tautomerisieren, u. zwar auch in solchen Fällen, in denen „echte“ (d. h. nicht mit N an N gebundene) Gruppen Ia \leftrightarrow b das nicht vermögen. — *Maleinsäureimid* (XI) entfärbt äther. Dzm-Lsg. momentan ohne N₂-Entw., wobei sich die Komponenten zu *Pyrazolin-Deriv.* XIIa addieren. XI ist also kein arom. Syst., sondern ein Olefin bzw. „Chinon“ (es enthält nur 4π -Elektronenpaare im Ring). Weitere Dzm-Einw. führt zum N-Methylderiv. XIIb. Dagegen gibt *Maleinsäurehydrazid* (XIII) kein Additionsprod., sondern

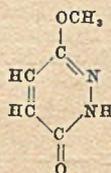


sofort das O-Methylderiv. XIII a u. dann dessen N-Methylderiv. XIII b. Das Ringsyst. von XIII ist also arom. (6π -Elektronen!), wobei die Gruppe IX a nur hälftig lactimisiert ist. Analog verhält sich *Phthalhydrazid* (XIV). — Das mit XIII isomere

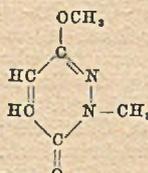
Uracil (XV) (mit einer „herumgedrehten“ CO-NH-Gruppe) lagert ebenfalls kein Dzm an und ist somit auch „aromatisch“; es wird aber ohne Lactimisierung nur am N methy-



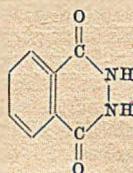
XIII



XIII a

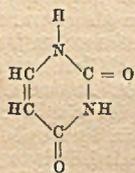


XIII b

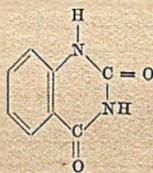


XIV

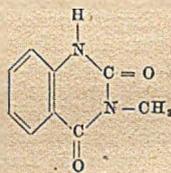
liert. Sein Benzoderiv., der Benzoylenharnstoff (XVI), liefert mit Dzm stufenweise die beiden N-Methylderivv. XVI a u. XVI b. — Malonylphenylhydrazid (XVII) gibt



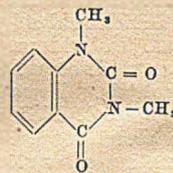
XV



XVI

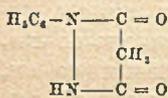


XVI a

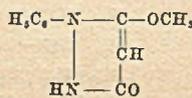


XVI b

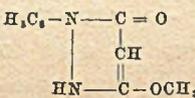
wie IVa Enolrkk. u. wird von Dzm quantitativ in einen Enoläther umgewandelt, vermutlich XVII a; bei rascher Zugabe von Dzm tritt daneben noch ein isomeres O-Methylderiv. (XVII b?) auf. Weiterbehandlung mit Dzm liefert Öle (N-Methylderiv.-Gemische). — Im Diäthylmalonylphenylhydrazid (XVIII) kann die Malonylgruppe nicht enolisieren; es kann aber nicht, wie XVII, in ein arom. Syst. übergehen; seine Gruppe IX a tautomerisiert aber, ähnlich wie das offenkettige VIII, spurenweise u. liefert mit



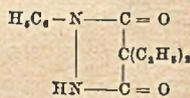
XVII



XVII a

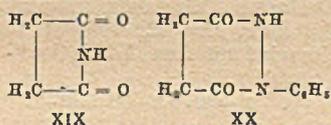


XVII b



XVIII

Dzm etwa gleiche Teile krist. N- u. öliges O-Methylderivat. Die Verseifbarkeit des letzteren zu XVIII beweist seine Konstitution. — Succinimid (XIX) gibt mit alkoh.



XIX

XX

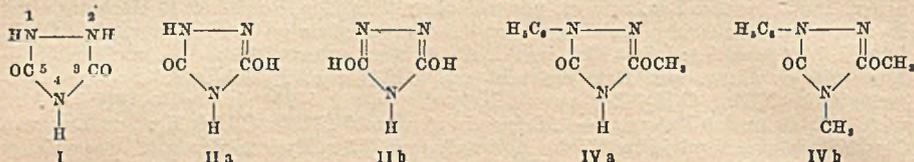
FeCl₃ keine Färbung u. wird von Dzm ausschließlich am N methyliert. Succinylphenylhydrazid XX dagegen liefert wieder neben (überwiegend) N- auch kleine Mengen O-Methylderivat. Der Fünfring von XIX könnte nur durch gleichzeitige Enolisierung beider CO-CH₂-Gruppen in ein „aromat.“ (Pyrrol)-Syst. übergehen; dazu wäre aber der prototrope Arbeitsaufwand zu groß. Ähnliches gilt für XX, das sich nur wie ein offenes Dicarboxylhydrazid, z. B. VIII, verhält u. kein „aromat.“ Syst. ist.

Versuche: *Symm. Diacetylhydrazin* (VII): 5 g Hydrazinhydrat werden unter starker Kühlung mit 30,6 g Essigsäureanhydrid versetzt, 1 Std. gekocht, dann die Essigsäure bei 100° im Vakuum entfernt. Aus A. umkrist., F. 138,5°. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl₃ stark violett. — Mit äther. Dzm gehen die Kristalle allmählich in Lsg., rascher nach Zugabe von etwas Methanol. Das ölige, nicht kristallisierbare Reaktionsprod. zeigt geringeren OCH₃- u. N-Gehalt als für Mono- u. Dimethylderiv. berechnet, aber keine Färbung mit alkoh. FeCl₃. — *Symm. Dibenzoylhydrazin* (VIII): Zur Lsg. von 1,3 g Hydrazinhydrat in 10 cm³ 10%ig. KOH gibt man 5 Vol. W. u. läßt unter Eiskühlung allmählich 2,3 g Benzoylchlorid zutropfen. Die beim Ansäuern erhaltenen Kristalle zeigen F. 241° (aus A.). — Bei mehrtägiger Einw. von äther. Dzm gehen die Kristalle in Lsg., rascher bei Methanolzusatz. Öliges Reaktionsprod. mit wechselndem OCH₃-Gehalt. — *Maleinsäuremonoamid*: Man leitet in die Lsg. von Maleinsäureanhydrid in wenig absol. Ac. NH₃-Gas ein. Das ausfallende, etwas klebrige NH₃-Salz wird in W. gelöst u. liefert beim Ansäuern Kristalle vom F. 173 bis 180° (Zers.), je nach Erhitzungsgeschwindigkeit (ANSCÜTZ, Liebigs Ann. Chem. 259. [1896.] 138, gibt 152° an); leicht lösl. in heißem W. u. A., wenig in konz. HCl, Bzl., CHCl₃ u. Ae., in verd. NaOH unverändert lösl.; gibt bei Zusatz äther. Dzm-Lsg. zur

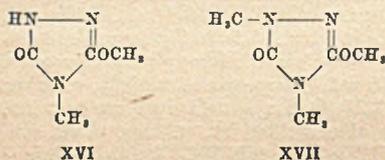
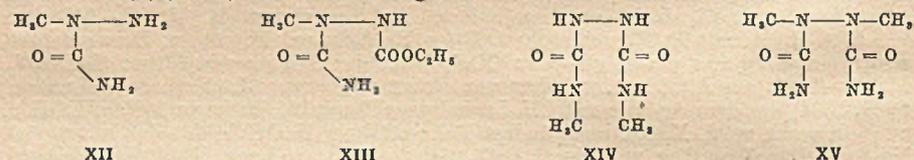
alkohol. Lsg. in lebhafter Reaktion *Pyrazolin-4,5-dicarbonensäuremethylesteramid*, $C_6H_9O_2N_3$, F. 196—197° (aus Methanol); leicht lösl. in W. u. Alkohol. — *Maleinsäureimid* (XI) gibt in A. mit $FeCl_3$ keine Farbreaktionen. Bei tropfenweisem Zusetzen von äther. Dzm zur Ae.-Lsg. erfolgt, wie bei einer Titration, zunächst Entfärbung ohne N_2 -Entw. u. es scheidet sich *Pyrazolin-4,5-dicarbonsäureimid* (XIIa) aus, $C_5H_5O_2N_3$, Zers.P. 142° (aus A.); leicht lösl. in W., A., Aceton; schwer lösl. in Ae. u. Benzol. — Bei weiterer Einw. von Dzm entsteht unter N_2 -Entw. *Pyrazolin-4,5-dicarbonsäuremethylimid* (XIIb), $C_6H_9O_2N_3$, aus A. Kristalle, die bei 83° eine trübe, bei 92° klar werdende Schmelze liefern. — *Maleinsäurehydrazid* (XIII), $C_4H_4O_2N_2$: Zur Lsg. von 5 g Maleinsäureanhydrid in 25 ccm A. tropft man 2,5 g Hydrazinhydrat. Die anfangs grüne Mischung erstarrt zu einem Kristallbrei, der abgesaugt, in 50 ccm W. gelöst u. bei 50—55° vorsichtig eingengt wird. Farblose Kristalle, die sich ab 260° unter Schwärzung zersetzen. Sauer; unverändert in Alkalilauge lösl., schwer lösl. in W., A., Aceton, Ae., $CHCl_3$. Die Lsg. in A. wird durch $FeCl_3$ kräftig braunrot gefärbt. — Mit Dzm entsteht der *O-Methyläther* (XIIIa), $C_5H_6O_2N_2$, F. 163° (aus Bzl.); leicht lösl. in W., A., PAc., $CHCl_3$; schwer lösl. in Aceton u. Bzl.; gibt keine $FeCl_3$ -Färbung. Mit konz. HCl zu XIII verseifbar. — Beim Versetzen der aceton. Lsg. mit weiterem äther. Dzm entsteht nach 2 Tagen das *N-Methylderiv.* (XIIIb), $C_6H_8O_2N_2$, als Öl. — *Phthalsäurehydrazid* (XIV), $C_8H_6O_2N_2$: Die Lsg. von Phthalsäureanhydrid u. Hydrazinhydrat in A. wird auf dem Wasserbad eingedampft; den Rückstand dampft man immer wieder (etwa 5 mal) mit W. ab, bis er kristallisiert. Auf Ton abgepreßt. F. 341—342° (aus viel W.). In A. mit $FeCl_3$ nicht sehr kräftige Rotfärbung. Mit äther. Dzm entsteht, neben einem Öl von prakt. gleichem OCH_3 -Geh., der *O-Monomethyläther*, $C_9H_8O_2N_2$, F. 189—190° (aus A.), ident. mit dem von ROWE u. PETERS (J. chem. Soc. [London] 1933. 1334) aus dem Ag-Salz mit CH_3J erhaltenen Produkt. Er ist in 10%ig. KOH u. auch in stark verd. NaOH unverändert lösl.; stärkere NaOH bildet das schwerlösl. Na-Salz. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. In konz. HCl lösl.; bei $\frac{1}{2}$ std. Kochen Verseifung zu XIV. — *3-Methylbenzoylenharnstoff* (XVIa), $C_9H_8O_2N_2$, entsteht bei vorsichtigem Zusatz von äther. Dzm zur alkoh. Lsg. von XVI, F. 242° (aus Methanol). Mit überschüssigem Dzm entsteht aus XVI oder XVIa der *1,3-Dimethylbenzoylenharnstoff* (XVI b); $C_{10}H_{10}O_2N_2$, F. 165° (aus Methanol). — Reines *Malonylphenylhydrazid* (XVII) wird in A. von $FeCl_3$ nicht, wie in der Literatur angegeben, violett, sondern dunkelrotbraun gefärbt. — *Enoläther* XVIIa, $C_{10}H_{10}O_2N_2$: Man tropft zu mit Ae. überschichtetem XVII vorsichtig äther. Dzm, bis alles gelöst ist, u. engt dann ein, F. 92—93° (aus A.). Leicht lösl. in Aceton, Bzl., $CHCl_3$; in A. mit $FeCl_3$ keine Färbung; in verd. Alkalilauge unverändert lösl.; bei kurzem Kochen mit konz. HCl Verseifung zu XVII. — Mit überschüssigem Dzm entsteht ein Öl mit etwas höherem OCH_3 -Geh., das beim Verseifen mit konz. HCl keine kristallisierenden Prodd.lieferte. — Bei rascher Zugabe von Dzm zu XVII bildet sich neben XVIIa auch der isomere *Äther* XVIIb (nicht rein dargestellt). — *Diäthylmalonylphenylhydrazid* (XVIII) gibt in A. mit $FeCl_3$ schwache Olivfärbung. Mit äther. Dzm entsteht ein Gemisch von *N-Methyldiäthylmalonylphenylhydrazid*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, perlmutterglänzende Blättchen, F. 94—95° (aus verd. A.), u. öligem *O-Methyläther*, $C_{14}H_{18}O_2N_2$. Letzterer wird durch Abrauchen seiner alkoh. Lsg. mit konz. HCl zu XVIII (F. 114°) verseift. *Succinimid* (XIX), F. (wasserfrei) 125—126°; in A. mit $FeCl_3$ keine Färbung. Mit äther. Dzm entsteht quantitativ *N-Methylsuccinimid*, $C_8H_7O_2N$, F. 69° (aus CCl_4), leicht lösl. in W., A., Bzl., $CHCl_3$, Aceton u. Essigester. — *Succinylphenylhydrazid* (XX) ist in Alkalien unverändert lösl.; in A. mit $FeCl_3$ keine Färbung. Mit äther. Dzm entsteht ein krist. *N-Methylderiv.*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, F. 145—146° (aus W.), leicht lösl. in Bzl., lösl. in A., Essigester, Aceton, $CHCl_3$ u. Eisessig, schwer lösl. in Ae. u. CCl_4 ; daneben entsteht ein Öl mit dem für einen *O-Methyläther*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, berechneten OCH_3 -Geh., während das von MICHAELIS u. HERMANS (Ber. dtsh. chem. Ges. 26. [1893.] 677) beschriebene N-Methylderiv. vom F. 180° nicht gefunden wurde. (Istanbul Üniv. Fen Fak. Mccmuşa [Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul] Ser. A 13. 103—26. 1948. [Original deutsch.] EISFERT. 3000

Fritz Arndt, Lotte Loewe und Aysa Tarlan-Akön, *Tautomerie und Methylivate des Urazols*. Das Ringsyst. des Urazols (I) enthält die „Dicarbonylhydrazid“-Gruppe (s. vorst. Ref.) als Ringbestandteil. Nach der klass. Theorie sollte es sich, wenn überhaupt, zur *Dioxytriazol*-Form II b tautomerisieren. Tatsächlich erhält man mit äther. *Diazomethan* (Dzm) nur Derivv. der *halbseitig* tautomerisierten (*Oxytriazolinon*)-Form IIa. ACREE zeigte bereits (Ber. dtsh. chem. Ges. 36. [1903.] 3139), daß *1-Phenylurazol* (III) mit Dzm zunächst das *3-Methoxyderiv.* IVa u. weiterhin dessen *4-Methylderiv.* IVb liefert. Vff. beweisen die Konst. von IVa, indem sie zeigen, daß IVb von konz. HCl zum *1-Phenyl-4-methylurazol* (V) verseift wird, das mit Dzm wieder IVb bildet, während das *1-Phenyl-2-methylurazol* (VI) nur am N-Atom 4 zum *1-Phenyl-2,4-dimethyl-*

urazol methyliert wird. Damit ist erwiesen, daß in III nur die Gruppe 2,3 tautomerisiert u. nicht 3,4. — Um die Tautomerieverhältnisse im unsubstituierten I mittels der Dzm-Rk. auf Grund der im vorst. Ref. dargelegten Prinzipien studieren zu können,



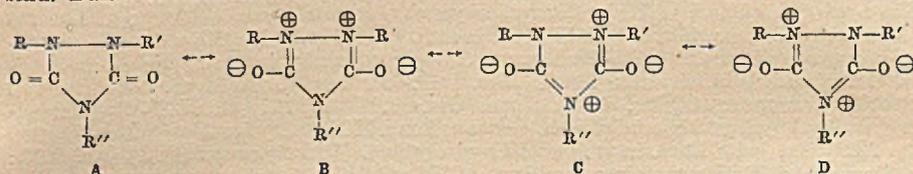
wurden zunächst sämtliche N-Methylderivv. von I auf eindeutigen Wegen synthetisiert, nämlich 1-Methyl-(VII), 4-Methyl-(VIII), 1,2-Dimethyl-(IX), 1,4-Dimethyl-(X) u. 1,2,4-Trimethylurazol (XI), wobei frühere Angaben von CUNEO (C. 1898. I. 39) korr. wurden. VII wurde aus Nitrosomethylharnstoff über das Methylsemicarbazid (XII) u. dessen Kondensationsprodukt mit Chlorkohlensäureester (XIII) hergestellt; VIII über das aus Hydrazin u. Methylisocyanat erhältliche Hydrazodicarbonylsäure-bis-[methylamid] (XIV) durch Methylaminabspaltung; IX aus 1,2-Dimethylhydrazodicarbonamid (XV) durch NH₃-Abspaltung; X aus dem unten beschriebenen 3-Methoxy-1,4-dimethyltriazolinon-(5) (XVII) durch Verseifung mit konz. HCl u. XI aus IX u. Dzm. — Bei



kurzer Einw. von wenig Dzm in Ae. entsteht neben 3-Methoxy-4-methyltriazolinon-[5] XVI, das mit konz. HCl zu VIII verseifbar ist, als Hauptprod. ein Öl mit geringerem OCH₃-Geh., der sich bei 4wöchigem Stehen nicht ändert (s. unten). Bei längerer Einw. von Dzm auf I entsteht 3-Methoxy-1,4-dimethyltriazolinon-[5] (XVII), das mit HCl zu

X verseifbar ist u. daneben wieder ein öliges Prod. mit beim Stehenlassen unverändertem OCH₃-Geh. (s. unten). — VIII gibt bei vorsichtigem Zusatz von Dzm in heftiger Rk. wieder XVI, das seinerseits mit weiterem Dzm XVII liefert. Damit ist erwiesen, daß nach erfolgter Tautomerisierung der einen Hälfte der „Dicarbonylhydrazid“-Gruppe (zu II a) die zweite Hälfte nicht mehr tautomerisiert, also eine Form II b nicht auftritt. Die aus I u. Dzm als Hauptprod. entstehenden Öle müssen also Gemische von XVI, XVII, I u. „Polymethylenen“ sein. — X gibt mit Dzm wieder XVII; es tautomerisiert also in der am N nicht-substituierten Hälfte der „Dicarbonylhydrazid“-Gruppe. IX dagegen liefert quantitativ XI. Die „echten“ Carbonamidgruppen 3,4 bzw. 4,5 tautomerisieren also nicht, aber die NH-Gruppe in 4 ist als solche stark sauer. Die Verhältnisse bei IX u. X entsprechen somit denen bei V u. VI. — Die acideste Stelle im unsubstituierten I ist somit die durch häufige Tautomerisierung gebildete OH-Gruppe in 3. Die Oxytriazolinon-Form II a ist also eine in der Ac.-Lsg. existierende Form, über deren Gleichgewichtsanteil jedoch aus der Dzm-Umsetzung keine Aussagen möglich sind. Im Kristall dürfte nur I (mit starken zwischenmol. H-Brücken) vorliegen. Die NH-Gruppe 4 ist als solche ähnlich sauer; deshalb gelang es nicht, die Methylierung beim 3-Methoxytriazolinon-[5] abzustoppen. Die NH-Gruppe 2 ist, ebenfalls als solche, am schwächsten sauer. — Im Gegensatz zum 4-Methylurazol (VIII) tautomerisiert das 4-Phenylurazol (XVIII) nicht, obwohl es stark sauer ist: Es gibt mit äther. Dzm das 1,2-Dimethyl-4-phenylurazol. Ebenso wird das 1,4-Diphenylurazol (XIX) nur zum 2-Methyl-1,4-diphenylurazol methyliert. Um den Unterschied zu erklären, wird auf die Mesomerie-Verhältnisse im Urazolring eingegangen: Bei I selbst u. bei seinen N-Methylderivv. kommt der Grenzformel B, bei der das durch die beiden CO-Gruppen flankierte N-Atom ein einsames Elektronenpaar hat, das größte „Gewicht“ zu; aus ihr heraus erfolgt wegen des „Di-Kation-Effekts“ (vgl. vorst. Ref.) häufige Tautomerisierung zu II a, falls R oder R' = H u. die andere Hälfte noch nicht tautomerisiert ist. Steht aber in 4 ein Phenyl (R' = C₆H₅), so wirkt dies seinerseits als Konjugations-Partner („Styrol-Effekt“) u. begünstigt die Grenzformeln

C u. D, die keinen „Di-Kation-Effekt“ zeigen, weil die beiden N⁺-Pole nicht benachbart sind. Daher tautomerisieren XVIII u. XIX nicht. Eine Phenylgruppe in 1-Stellung

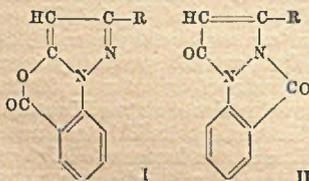


dagegen ($R = C_6H_5$) hat zur Folge, daß die Grenzformeln B u. D gleichbegünstigt sind; daher tautomerisiert III. Aber alle, auch die nicht-tautomerisierten Urazole, sind „aromat.“, was sich u. a. in ihrer Acidität äußert, die in jedem Falle größer als die von offenen Hydrazodicarbonamiden ist. — Bzgl. der Farbrk. mit alkoh. $FeCl_3$ -Lsg. wird festgestellt: Bei der gewöhnlichen Keto-Enol-Tautomerie ist die Farbrk. ein sicherer Beweis für das Vorhandensein von Enol, wenn auch ihr Ausbleiben nicht das Fehlen von Enol beweist (s. unten). Bei der Lactam-Lactim-Tautomerie dagegen gehen Dzm-Befund u. Farbrk. manchmal nicht parallel. So geben VI u. XVIII mit Dzm nur N-Methylderiv., aber mit alkoh. $FeCl_3$ Färbung; umgekehrt wird V in O-Methylderiv. übergeführt, ohne die Farbrk. zu geben. Diese Unterschiede zwischen CH-CO- u. NH-CO-Gruppen sind aus den theoret. Voraussetzungen der Farbrk. verständlich: 1. Die Substanz muß genügend sauer sein, um in alkoh. Lsg. ein Proton abgeben u. den Fe (III)-Komplex bilden zu können; 2. Außer dem negativen Pol, der nach der Abgabe des Protons hinterbleibt, muß das entstehende Substanz-Anion noch einen zweiten Elektronen-Donator enthalten, der (unter Bldg. eines Chelatringes) eine zweite Koordinationsstelle des Fe (III)-Kations besetzen kann. Das Ausbleiben der Farbrk. bei gewissen Enolen kann durch Fehlen dieses zweiten Elektronendonators oder dadurch bedingt sein, daß er in *trans*-Stellung zum ersten fixiert ist (z. B. Cyanacetophenon-Enol); 3. auch wenn 1 u. 2 erfüllt sind, tritt Farbe nur bei mesomeren Substanz-Anionen auf, weil nur diese mit dem Fe (III)-Kation in eine die Elektronenanregung erleichternde Deformationsbeziehung treten. — In diese Voraussetzungen geht die Tautomeriemöglichkeit als solche nicht ein. Wenn bei Ketonen gleichwohl durch die $FeCl_3$ -Rk. Tautomerisierung zu Enol nachweisbar ist, so liegt das daran, daß 1 u. 3 zugleich auch die für die Enolisierung verantwortlichen Faktoren sind. Bei Lactamen aber können die Voraussetzungen 1, 2 u. 3 auch beim Fehlen von Tautomerie erfüllt sein, weil auch die NH-Formen sauer sein können u. die Anionen in jedem Falle mesomer sind. Offene Carbonamide sind im allg. zu wenig sauer u. geben deshalb keine $FeCl_3$ -Reaktion. Die cycl. Lactame VI u. XVIII geben sie, ohne daß Lactimform zugegen ist; beim lactimisierten V ist die Chelatbildg. mit Fe (III) offenbar störend gehindert.

Versuche: *1-Phenyl-4-methylurazol* (V): Durch kurzes Kochen von „1-Phenyl-3-methoxy-4-methylurazol“ (IV b; richtiger 1-Phenyl-3-methoxy-4-methyltriazolinon-(5). Der Referent) mit konz. HCl, F. 223° (aus W.), keine $FeCl_3$ -Färbung. Wird mit äther. Dzm wieder quantitativ in IV b zurückverwandelt. IV b wurde nach ACREE (a. a. O.) aus III (gibt mit alkoh. $FeCl_3$ olivgrüne Färbung) u. Dzm gewonnen, F. 95°. — *1-Phenyl-2-methylurazol* (VI): Aus III mit überschüssigem CH_3J u. KOH, wobei es infolge seiner Alkalilöslichkeit von gleichzeitig gebildeten Dimethylderiv. getrennt u. durch Ansäuern rein gewonnen wird. Mit alkoh. $FeCl_3$ schwach olivgrün. Mit äther. Dzm entsteht quantitativ *1-Phenyl-2,4-dimethylurazol*, F. 96° (aus Bzl. u. PAe.), ident. mit dem von BUSCH (Ber. dtsch. chem. Ges. 35. [1902] 1563) aus III, Alkali u. 2 Mol CH_3J erhaltenen Produkt. — *4-Phenylurazol* (XVIII): 17,7 g Hydrazodicarbonamid werden mit 13 g Anilinhydrochlorid 5 Stdn. auf 220° erhitzt. Die erkaltete Schmelze mit W. ausgezogen, Filtrat eingedampft u. mit A. aufgenommen, von einem bei 245° schm. Nebenprod. abfiltriert, Verdampfungsrückstand in wenig NH_3 -Lsg. aufgenommen, von ungelöstem Diphenylharnstoff abfiltriert, Filtrat angesäuert, F. 203° (aus A.); mit alkoh. $FeCl_3$ rote Färbung. Mit äther. Dzm wird *1,2-Dimethyl-4-phenylurazol*, $C_{10}H_{11}O_2N_3$, gebildet, F. 128–130° (aus Methanol). — *Methylsemicarbazidcarbonsäureäthylester* (XIII), $C_6H_{11}O_3N_3$: 2 g XII ($C_2H_5ON_3$, F. 113°, hergestellt durch Red. von Nitrosomethylharnstoff mit Zn-Staub u. HCl) wurden mit 4,4 g Chlorkohlensäureäthylester in 60 cm³ Essigester 4 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach Verdampfen des Solvens Kristalle, F. 202° (aus A.), leicht lösl. in W., bei 6 Torr unzers. destillierbar; beim Erhitzen unter n. Druck entsteht unreines *1-Methylurazol* (VII), $C_3H_5O_2N_3$, das rein besser wie folgt gewonnen wird: 0,3 g XII wurden in 3,4 cm³ 2n NaOH 15 Min. gekocht, die Lsg. unter Kühlung mit konz. HCl angesäuert, zur Trockne gedampft, Rückstand mehrmals mit A. extrahiert, Auszüge eingedampft, F. 241° (aus A.); leicht mit A.-Dämpfen flüchtig,

leicht lösl. in CHCl_3 ; mit alkoh. FeCl_3 braunrot. Bei der (lebhaften) Umsetzung mit äther. Dzm wurden nur ölige, nicht charakterisierte Prodd. erhalten. *Hydrazodicarbon-säure-bis-[methylamid]* (XIV): Methylisocyanat, hergestellt nach SLOTTA u. LORENZ (Ber. deutsch. chem. Ges. 58. [1928] 1322) aus 10 g KCNO , 2 g Na_2CO_3 , u. 13 g Dimethylsulfat, wurden in die tiefgekühlte Lsg. von 1,5 g Hydrazinhydrat in 20 cm^3 A. eindestilliert. Das auskristallisierende Prod. (Zers. bei 265°, aus W.) ist ident. mit dem von SLOTTA u. TSCHESCHE (Ber. dtsh. chem. Ges. 62. [1929] 137) als *N,N'*-Bis-[methylcarbaminyl]-hydrazin beschriebenen. Gibt aus konz. HCl ein Hydrochlorid (Zers. bei 200 bis 202°), das beim Lösen in W. zu XIV hydrolysiert. *4-Methylurazol* (VIII), $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$: a. Durch 3std. Erhitzen kleiner Mengen von XIV auf 245–250°; b. durch kurzes Kochen von „3-Methoxy-4-methylurazol“ (XVI, s. unten) mit konz. HCl , F. 233° (aus A.). Gibt mit alkoh. FeCl_3 kräftig braunrote Färbung. „3-Methoxy-4-methylurazol“ [richtiger: 3-Methoxy-4-methyltriazolinon-(5)] (XVI), $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$: a. Aus mit Ac. überschichtetem VIII mit der gerade erforderlichen Menge Dzm., b. aus I bei kurzer Einw. von äther. Dzm.; existiert in zwei Modifikationen: Aus wenig Methanol Nadeln, F. 116°, die bei längerem Erwärmen oder monatelanger Aufbewahrung in eine andere Form vom F. 147° übergehen; letztere bildet beim Umkristallisieren aus Methanol oder CHCl_3 wieder die erste zurück. Beide werden durch konz. HCl zu VIII verseift u. geben mit alkoh. FeCl_3 keine Färbung. *N,N'*-Dimethylhydrazodicarbonamid (XV), $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$: 1,8 g symm. Dimethylhydrazin (Zers. bei 168°) in 3 cm^3 W. werden mit 3 g KCNO in 6 cm^3 W. umgesetzt, wobei man das Gemisch durch Zutropfen von verd. Essigsäure schwach sauer hält. Das auskristallisierende Prod., (Zers. bei 259°, aus Methanol), ist leicht lösl. in W., schwer in Methanol, Bzl., CHCl_3 , Aceton, Essigester; fast unlösl. in Ae., und bei 4 Torr fast unverändert sublimierbar. *1,2-Dimethylurazol* (IX), $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$, durch Erhitzen von XV bei gewöhnlichem Druck im Ölbad auf 240° u. Sublimieren des Rückstands bei 2–4 Torr u. 140–160° Ölbadtemp., F. 173° (aus A.); leichtlösl. in W., A., Aceton, Essigester, CHCl_3 ; kaum lösl. in Ae. u. Bzl.; mit alkoh. FeCl_3 keine Färbung. *1,2,4-Trimethylurazol* (XI), $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$, aus IX mit äther. Dzm., Nadeln, F. 64–66° (aus PAc.); in allen Lösungsm. leicht lösl. (keine zwischenmol. H-Brücken mehr möglich!), etwas hygroskop., erst beim stärkeren Erhitzen der CuO -Schicht zu richtigen N-Werten verbrennbar. *Hydrazodicarbonamid* zeigt 254–255° Zers.; reagiert auch nach Zusatz von Methanol oder W. nicht mit äther. Dzm. u. gibt mit alkoh. FeCl_3 keine Färbung. Durch trockenes Erhitzen auf 200° wurde es in Urazol (I) umgewandelt, das (unter leichtem Aufschäumen) bei 254–255° schm., sich in alkoh. Lsg. mit FeCl_3 dunkel bordeauxrot färbt u. in wss. NaOH oder NH_3 unverändert mit gelber Farbe lösl. ist. I bildet bei kurzer Einw. von äther. Dzm. XVI (s. oben); als Hauptprod. entsteht ein Öl, aus dem bei längerem Stehen weiteres XVI auskristallisiert, ohne daß sich sein Gesamt-OCH₃-Geh. ändert., „3-Methoxy-1,4-dimethylurazol“ (richtiger 3-Methoxy-1,2-dimethyltriazolinon-[5]; XVII), $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$, a. durch Eintragen von I in überschüssiger äther. Dzm.-Lsg. u. 2tägiges Stehenlassen, b. ebenso aus XVI, F. 175–176° (aus Methanol). Als Nebenprod. entsteht bei a. ein Öl von ähnlicher Zus. wie das oben bei XVI erwähnte. *1,4-Dimethylurazol* (X), $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$, aus XVII bei kurzem Kochen mit konz. HCl , F. 215° (aus A.). Die alkoh. Lsg. wird durch FeCl_3 intensiv braunrot gefärbt. Mit äther. Dzm. entsteht wieder XVII u. das ölige Produkt. (Istanbul Univ. Ben Fak. Mecmuasi [Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul] Ser. A 13. 127–46. 1948. Original deutsch.) EISFERT. 3000

M. Ss. Malinowski und B. N. Moryganow, *Über die Reaktion von Äthylendioxyd mit Schwefelwasserstoff über Aluminiumoxyd*. Bei der Kondensation von 1 Mol H_2S mit 3 Mol Äthylendioxyd über Al_2O_3 bei 300–450° wurde ein öliges Prod. mit 16,1–24,3% Thiophen erhalten. Die niederen Fraktionen bestehen aus Äthylmercaptan. Die Fraktionen 125–150° u. 160–170° enthalten Thiophenhomologen, hauptsächlich 2,5-Dimethylthiophen. Die gasförmigen Prodd. bestehen aus 21% CO_2 , 17% CO , der Rest aus H_2 u. H_2S . (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 995–1001. Okt. 1948. Gorki, Univ., Labor. für organ. Chem.) ТРОФИМОВ. 3071



Stig Veibel und N. H. Arnfred, *Pyrazolstudien*. 1. Mitt. *Über die Pyrazolinosuccumarazone von A. Michaelis*. MICHAELIS u. Mitarbeiter [1904–1910] erhielten durch Cyclisierung des Acetessigester-o-carboxyphenylhydrazons (IV) 3 wechselseitig ineinander überführbare 1-[2'-Carboxyphenyl]-3-methylpyrazolon-(5)-lactone (3-Methylpyrazolinosuccumarazone) (I), die auch 3 verschieden. Monobromsubstitutionsprodd. lieferten. Die 3 Modifikationen von I führten bei Öffnung des Lactonringes zu demselben 1-[2'-Carboxyphenyl]-3-methylpyrazolon-(5) (III). Vff. weisen nach, daß „ γ -I“ eine Mischung von

α - u. β -Isomeren ist; gleiches gilt für die γ -Form der Monobromverbindung. Beide verbleibenden I-Modifikationen verhalten sich wie einbas. Säuren; die α -Verb. läßt sich jedoch nur langsamer titrieren als die β -Form. Während sich aus der neutralisierten Lsg. der β -Form diese durch Ansäuern regenerieren läßt, gibt die neutralisierte Lsg. der α -Verb. beim Ansäuern die β -Form; demnach scheint die Neutralisation der α -Verb. mit einer Umwandlung in die β -Form einherzugehen. Enolrkk. zeigen beide Formen nicht. Eine Umlagerung von I in die Lactimform II oder umgekehrt kommt als Erklärung für die Isomerie nicht in Betracht, da sie über die offene Verb. III verlaufen müßte, die stabil ist, als 2bas. Säure titriert werden kann u. Enolrkk. gibt.

Versuche: *Acelessigester-o-carboxyphenylhydrazon* (IV), $C_{12}H_{10}O_4N_2$, wird am besten aus der Lsg. des o-Carboxyphenylhydrazinhydrochlorids gefällt; Ausbeute 87%; F. 123,5° u. 136° (dimorph); beide Formen können durch Kristallisation aus wss. A. u. Animpfen mit der gewünschten Form ineinander übergeführt werden. *3-Methylpyrazoisocumarazon*, *1-[2'-Carboxyphenyl]-3-methylpyrazolon-(5)-lacton* (I), $C_{11}H_8O_4N_2$: Die „ γ -Modifikation“, F. 112°, soll nach MICHAELIS durch Dest. von IV bei n. Druck entstehen, während die β -Verb. bei vermindertem Druck gebildet werden soll. Vff. erhielten in beiden Fällen sehr unscharf schm. Prodd., die mit konz. H_2SO_4 zu β -I führten. Dieses entsteht am besten gleich aus IV durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 u. Eingießen in Eiswasser; Ausbeute 41%; aus A. Nadeln, F. 135°; titrierbar mit $nBa(OH)_2$ in A. als einbas. Säure. Mit wasserfreiem $ZnCl_2$ gibt β -I nach 4std. Erhitzen auf 165°, Lösen in A. u. Eingießen in verd. HCl 40% α -I, F. 166–168° (A.), das auch, jedoch wesentlich langsamer, in N_2 -Atmosphäre mit $nBa(OH)_2$ gegen Phenolphthalein titriert werden kann. Beim Titrieren der „ γ -Form“ unter Ausnutzung der zur Titration des α - u. β -Lactons benötigten verschied. langen Zeit erweist sie sich zusammengesetzt aus ca. 65–70% β - u. 35–30% α -I. Eine entsprechende, aus den Komponenten hergestellte Mischung hat den von MICHAELIS angegebenen Schmelzpunkt. Daß MICHAELIS aus der „ γ -Form“ durch längeres Erhitzen mit W. unter steter Erneuerung des verdampften W. α -I erhielt, wird dadurch erklärt, daß β -I mit Dampf etwas flüchtig ist; daß es im allg. auch im Destillat nicht isoliert werden kann, ist der Ringöffnung zu III durch sd. W. zuzuschreiben. — *1-[2'-Carboxyphenyl]-3-methylpyrazolon-(5)* (III), $C_{11}H_{10}O_4N_2$, durch 1½std. Kochen von β -I mit W. u. Einengen; F. 200° (30%ig. A.); rote $FeCl_3$ -Rk.; Titration mit $nBa(OH)_2$ als 2bas. Säure. III-Hydrochlorid, $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl$, aus β -I durch 3std. Kochen mit konz. HCl; F. 218–221° (A.); 3bas. Säure; mit $FeCl_3$ rot. Es liegt demnach im Gegensatz zur Annahme von MICHAELIS nicht ein I-Hydrochlorid vor. — β -I liefert bei der Bromtitration eine *Monobromverb.*, F. 152–153°. α -I läßt sich schwerer bromieren; es reagiert erst auf dem Dampfbad; *Monobromverb.*, F. 190–193°. Das unscharf schm. Bromierungsprod. aus „ γ -I“ läßt sich durch Kristallisation zunächst aus A., dann aus Acteon-W.-Mischungen in die beiden vorst. Bromverb. zerlegen. (Acta chem. scand. 2, 914–20. 1948. Kopenhagen, Techn. Univ. of Denmark, Dep. of Organ. Chem.)

NITZSCHE 3122

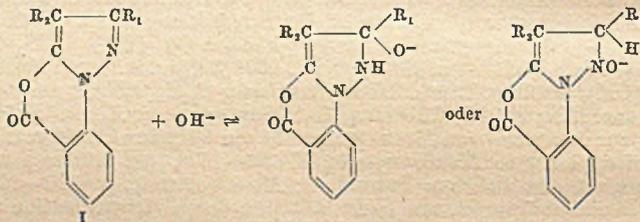
Stig Veibel und N. H. Arnfred, *Pyrazolstudien*. 2. Mitt. *Anhydride von 1-[2'-Carboxyphenyl]-3-phenylpyrazolon-(5) und 1-[2'-Carboxyphenyl]-3-methyl-4-äthylpyrazolon-(5)*. (1. vgl. vorst. Ref.) MICHAELIS [1910] erhielt aus Benzoylessigester-o-carboxyphenylhydrazon nur ein *3-Phenylpyrazoisocumarazon* (I). Vff. zeigen, daß ebenso wie *3-Methylpyrazoisocumarazon* (II) (vgl. vorst. Ref.) auch I u. das aus Äthylacetessigester-o-carboxyphenylhydrazon entstehende *3-Methyl-4-äthylpyrazoisocumarazon* (III) in 2 Formen existieren. Sie entstehen aus den entsprechenden o-Carboxyphenylhydrazonen mit konz. H_2SO_4 in den zu β -II analogen β -Formen, die mit $ZnCl_2$ in die α -Formen umgewandelt werden können. Alle β -Formen können als einbas. Säuren titriert werden, die α -Verb. nur unter gleichzeitiger Umlagerung in die β -Form. Eine Öffnung des Lactonrings tritt dabei nicht ein, denn mit Ausnahme der III entsprechenden Säure sind die offenen Formen zweibasisch. Bisher konnte noch nicht geklärt werden, an welcher Stelle der Moll. die sauren Eigg. lokalisiert sind bzw. welches H-Atom als Proton abdissoziieren kann.

Versuche: *Benzoylessigester-o-carboxyphenylhydrazon*, $C_{15}H_{15}O_4N_2$, dargestellt in wss. Lsg., zuletzt auf dem Dampfbad; Ausbeute 67%; aus A., F. 173–175° (MAQUENNE-Block); titrierbar mit $nBa(OH)_2$ als dibas. Säure, wobei Verseifung des Esters u. Ringschluß zu IV eintritt, wie durch Ansäuern des bei der Titration erhaltenen Basalzes nachgewiesen wird. — *1-[2'-Carboxyphenyl]-3-phenylpyrazolon-(5)-lacton*, *3-Phenylpyrazoisocumarazon* (I), $C_{16}H_{10}O_4N_2$, als β -Form aus vorst. Verb. durch Erhitzen über den F., F. 201–202° (Essigester), wenig lösl. in A.; bei Titration in heißer alkoh. Lsg. unter N_2 werden 2 Äquivalente $Ba(OH)_2$ aufgenommen, da der Lactonring dabei geöffnet wird; bei n. Temp. erweist sich I als einbasisch. β -I ist nicht dampfflüchtig

u. zeigt keine FeCl_3 -Reaktion. Es liefert durch 3std. Erhitzen mit wasserfreiem ZnCl_2 auf 250° , Lösen in A., Eingießen in $n\text{HCl}$ u. Auskochen mit W. 9–10% α -I, F. 144 bis 145° (A.); einbas. Säure; keine FeCl_3 -Reaktion. — 1-[2'-Carboxyphenyl]-3-phenylpyrazolon-(5) (IV), $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, aus den in der Wärme neutralisierten Lsgg. von α - oder β -I durch Ansäuern; F. 196 – 197° ; leichter Übergang in β -I. — Äthylacetessigester-o-carboxyphenylhydraron, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, Ausbeute 57%; aus A. durch Zugabe von W., F. 148 – 149° . — Daraus 1-[2'-Carboxyphenyl]-3-methyl-4-äthylpyrazolon-(5)-lacton (III), $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, als β -Modifikation durch 3std. Erhitzen auf 160 – 180° , Erhitzen des Rückstandes mit konz. H_2SO_4 auf dem Dampfbad u. Eingießen in W.; Ausbeute 95%; F. 107 – 108° (A.); einbas.; wasserdampfflüchtig, wobei jedoch im Gegensatz zu β -II die zugehörige Säure nicht isoliert werden kann; keine FeCl_3 -Reaktion. Mit wasserfreiem ZnCl_2 entsteht nach 1std. Erhitzen auf 170° , Lösen in A. u. Eingießen in wss. HCl α -III; Reinausbeute 40%; F. 144 – 145° (A.); nur langsame Titration aus einbas. Säure. — 1-[2'-Carboxyphenyl]-3-methyl-4-äthylpyrazolon-(5), $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, aus α - oder β -III mit überschüssigem Alkali u. Ansäuern; F. 153 – 155° ; wird in A. mit $n\text{Ba}(\text{OH})_2$ im Gegensatz zu den anderen bisher untersuchten analogen Verbb. als einbas. Säure titriert; auch gibt die Verb. keine FeCl_3 -Reaktion. (Acta chem. scand. 2. 921–26. 1948.)

NITZSCHKE. 3122

Stig Veibel, Ib Refn und Arthur Friediger, *Pyrazolstudien*. 3. Mitt. Weitere Untersuchungen über die α - und β -Lactone einiger 1-[2'-Carboxyphenyl]-pyrazolone-(5) (Pyrazoisocumarazone). (2. vgl. vorst. Ref.) Vff. zeigen, daß die α -Form der Anhydride der in den vorst. Ref. untersuchten in 3- u. 4-Stellung substituierten 1-[2'-Carboxyphenyl]-pyrazolone-(5) bei der Titration in die β -Formen umgewandelt werden; nach dem Neutralisieren der α -Formen mit 1 Äquivalent Base u. Zusatz der äquivalenten Menge HCl werden die β -Verbb. isoliert. Kryoskop. Messungen zeigen, daß beide Formen monomer sind. Die Dipolmomente der 3 α -Formen liegen bei 1,3–1,9, die der β -Verbb. bei 2,5–2,8. Daraus wird geschlossen, daß den β -Formen Konst. I zukommt u. sie wie folgt neutralisiert werden:

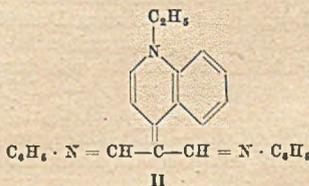
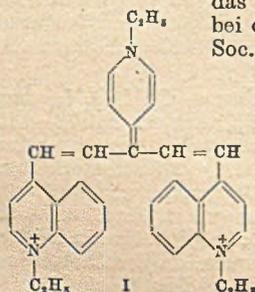


Versuche: β -3-Methylpyrazoisocumarazon, F. 136° , u. die α -Verb., F. 168° , wurden für sich in A. mit 1 Äquivalent $n\text{Ba}(\text{OH})_2$ versetzt; danach wurde 1 Äquivalent $n\text{HCl}$ addiert; in beiden Fällen wurde die β -Verb. zurückgehalten. Gleiches gilt für α - u. β -3-Methyl-4-äthylpyrazoisocumarazon, F. 144 – 145° bzw. 107 – 108° , u. α - u. β -3-Phenylpyrazoisocumarazon, F. 144 – 145° bzw. 201 – 202° . — Einzelheiten der kryoskop. Best. der Mol.-Geww. u. der Dipolmessungen werden angegeben. (Acta chem. scand. 2. 927–32. 1948.)

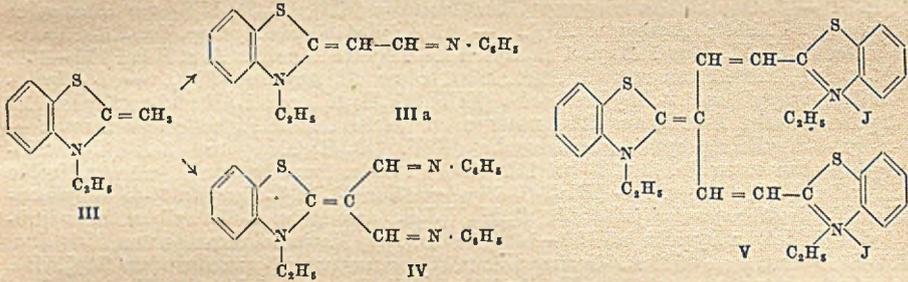
NITZSCHKE. 3122

W. Langenbeck, *Die Imidazolgruppe*. Es wird ein zusammenfassender Überblick gegeben unter besonderer Würdigung der Arbeiten von Adolf Windaus. (Angew. Chem., Ausg. A. 60. 297–99. Nov./Dez. 1948. Rostock, Univ.) DETHLOFF. 3122

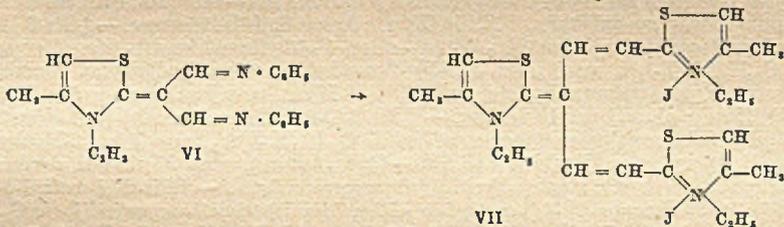
Frances M. Hamer, Russell J. Rathbone und Barbara S. Winton, *Einige dreikernige Cyaninfarbstoffe*. 1. Mitt. Die Synthese von Neocyaninen. Der Infrarotsensibilisator, das Neocyanin, wurde zuerst als wenig lösl. Nebenprod. bei der Herst. von 4,4'-Carbocyanin aufgefunden (J. opt. Soc. Amer., 12. [1926.] 379). HAMER (J. chem. Soc.



[London] 1927. 2796) beschrieb eine allg. Meth. zur Darst. von Carbocyaninen, die darin bestand, daß ein quaternäres, heterocycl. Ammoniumsalz mit aktiver Methylgruppe mit o-Ameisensäureäthylester in Ggw. von Pyridin kondensiert wurde, wobei ebenfalls ein Nebenprod. entstand, das sich mit dem Neocyanin als ident. erwies. Nach einer von KÖNIG (Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 34. [1935] 15) für das Neocyanin aufgestellten Formel (I) mußte, ausgehend von der Dianilverb. II die Synth. analoger Neocyanine möglich sein. Diese Synth. wurde von den Vff. zuerst in den Benzthiazolreihen durchgeführt. 3-Äthyl-2-methylenbenzthiazol (III) wurde mit Äthylisofornanilid (A) in Ggw. von ZnCl₂ (B) unter Bldg. des Zinkchloriddoppelsalzes der Base IV kondensiert. Die Verb. IIIa, darstellbar durch Einw. von Alkali auf 2-β-Anilinovinylbenzthiazoljodäthylat (A. P. 2 298 732), kondensiert sich mit A unter



Bldg. von IV. IV wird einige Minuten mit 2-Äthylbenzthiazoljodäthylat in Pyridin oder mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat erhitzt u. gibt mit ausgezeichneter Ausbeute das Neocyanin V unter Abspaltung von Anilin, ident. mit dem Farbstoff aus 2-Methylbenzthiazoliniumsalz u. o-Ameisensäureäthylester nach OPATA (Proc. Imp. Acad. [Tokyo] 9. [1933.] 602). In der Thiazolreihe wurde die Dianilbase VI aus 4-Methyl-3-äthyl-2-anilöthyliden-Δ⁴-thiazolin dargestellt u. mit 2.4-Dimethylthiazol-ätho-p-toluolsulfonat in Pyridin unter Bldg. des Farbstoffes VII (als Jodäthylat) kondensiert. Neocyanin selbst wurde in ähnlicher Weise hergestellt. Das benötigte



Dianil II wurde durch Kondensation der Methylenebase des Lepidin-ätho-p-toluolsulfonats mit A hergestellt u. dieses mit Lepidinjodäthylat, Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat mit 20%ig. Ausbeute zum Farbstoff Neocyanin (I) kondensiert, ident. mit dem Neocyanin, erhalten aus Lepidinjodäthylat u. o-Ameisensäureäthylester in Ggw. von Pyridin. In gleicher Weise wurden dargestellt: 5-Chlor-3-äthyl-2-dianilöisopropylidenbenzthiazolin (VIII), 3-Äthyl-2-dianilöisopropyliden-6.7-benzobenzthiazolin (IX), 3-Äthyl-2-dianilöisopropylidenbenzselenzazolin (X), 3-Methyl-2-dianilöisopropylidenbenzthiazolidin (XI), 3-Äthyl-2-dianilöisopropylidenthiazolidin (XII), 1-Äthyl-2-dianilöisopropyliden-1.2-dihydrochinolin (XIII), 3-Äthyl-2-dianilöisopropylidenbenzoxazololin (XIV) u. analoge Neocyanine von V u. VII mit z. B. 6.7-Benzobenzthiazol-, Chlorbenzthiazolkernen u. Se statt S. Zusammenstellung der Absorptionsmaxima der erhaltenen Neocyanine im Original.

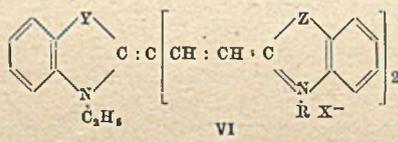
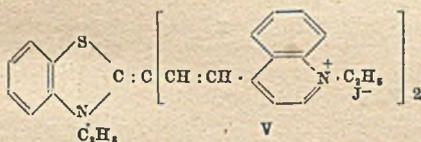
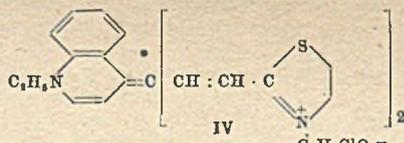
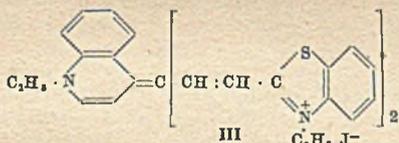
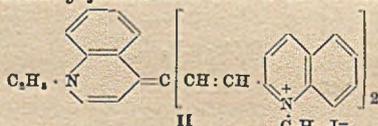
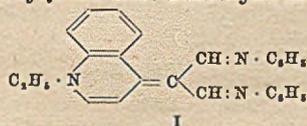
Versuche: 3-Äthyl-2-dianilöisopropylidenbenzthiazolin (IV), C₂₄H₂₁N₃S, aus III (1 Mol), A (10 Mol) u. B (3 Mol) bei 175–180° über 2½ Stdn.; das Zinkchlorid-Komplexsalz wird mit konz. NaOH zerlegt u. die Base in Aceton aufgenommen, aus Methanol gelbe Kristalle, F. 127°; Ausbeute 21%; oder aus 3-Äthyl-2-anilöthylidenbenzthiazolin (1 Mol), A (10 Mol) u. B (4,1 Mol) bei 160–185° über 1 Stde.; das Zinkchlorid-komplexsalz aus Methanol umkrist., Ausbeute an freier Base nach Kristallisation aus Methanol 10%. — 5-Chlor-3-äthyl-2-dianilöisopropylidenbenzthiazolin (VIII), C₂₄H₂₀N₃ClS, aus 5-Chlor-3-äthyl-2-methylenbenzthiazolin (1 Mol), B (3 Mol) u. A (10 Mol) bei 190° (1½ Stdn.), aus Pyridin gelbe Kristalle, F. 182–184°. — 3-Äthyl-2-dianilöisopropyliden-6.7-benzobenzthiazolin (IX), C₂₈H₂₃N₃S, aus 3-Äthyl-2-methylen-6.7-benzobenz-

thiazolin, A u. B bei 175–180° (1 Stde.), aus Methanol gelbe Kristalle, F. ca. 178°; Ausbeute 9%, die sich bei nochmaligem Umkryst. um die Hälfte vermindert. — 3-Äthyl-2-dianiloisopropylidenbenzselenzazolin (X), C₂₄H₂₁N₃Se, aus 3-Äthyl-2-aniloäthylidenbenzselenzazolin (1 Mol), A (5 Mol) u. B (2,2 Mol) bei 160–170° über 30 Min., aus Methanol gelbe Kristalle, F. 140° (Zers.); Ausbeute 7%; oder aus 3-Äthyl-2-methylenbenzselenzazolin (1 Mol), A (5 Mol) u. B (3 Mol) bei 150–170° (2 Stdn.), als Nebenprod. 3-Äthyl-2-aniloäthylidenbenzselenzazolin. — 4-Methyl-3-äthyl-2-dianiloisopropyliden-Δ¹-thiazolin, C₂₇H₂₁N₃S, aus 4-Methyl-3-äthyl-2-aniloäthyliden-Δ¹-thiazolin, A u. B bei 150–170° (2 Stdn.), aus PAc. goldgelbe Kristalle, F. 111° (Zers.); Ausbeute 35%. — 3-Methyl-2-dianiloisopropylidenthiazolidin (XI), C₁₉H₁₉N₃S, aus 3-Methyl-2-aniloäthylidenthiazolidin, A u. B bei 175–180° (1½ Stdn.), aus PAc. zitronengelbe Kristalle, F. 127°. — 3-Äthyl-2-dianiloisopropylidenthiazolidin (XII), C₂₀H₂₁N₃S, aus PAc. gelbe Kristalle, F. 104°; Ausbeute 22%. — 1-Äthyl-4-dianiloisopropyliden-1.4-dihydrochinolin, C₂₆H₂₃N₃, aus 1-Äthyl-4-methylen-1.4-dihydrochinolin, A u. B bei 175–185° (1¼ Stdn.), Extraktion mit sd. PAc., krist. ohne F., Ausbeute 30%. — 1-Äthyl-2-dianiloisopropyliden-1.2-dihydrochinolin (XIII), C₂₆H₂₃N₃, aus 1-Äthyl-2-methylen-1.2-dihydrochinolin, A u. B, aus PAc. mit großem Verlust, kein F., hellgelbes Pulver. — 3-Äthyl-2-dianiloisopropylidenbenzoxazolin (XIV), C₂₄H₂₁ON₃, aus 3-Äthyl-2-aniloäthylidenbenzoxazolin, A u. B bei 150–160° (1 Stde.), aus Methanol, glänzend gelbe Kristalle, F. 210° (Zers.). — [Bis-2-(3-äthylbenzthiazol)]-[α.β'-dimethin-2'-(3'-äthylbenzthiazol)]-trimethincyanindijodid (V), C₃₂H₃₁N₃J₂S₃, aus IV u. 2-Methylbenzthiazoljodäthylat (2 Mol) in Pyridin bei 130–140° (5 Min.), aus Methanol dunkelgrüne Kristalle, F. 243° (Zers.), λ_{max} 6015 Å. Geringes Sensibilisierungsvermögen; Ausbeute 74%. Bei Verwendung von wasserfreiem Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid statt Pyridin, Ausbeute 55%. Dichlorid, C₃₂H₃₁N₃Cl₂S₃+C₂H₅OH, aus dem Dijodid mit AgCl in sd. A., aus A. + Äthylacetat grüne Kristalle, F. 200° (Zers.), unlösl. in wasserfreiem Ac. oder Äthylacetat, leicht lösl. in Methanol, A. u. in W., Ausbeute 49%. Werden nach OGATA 2-Methylbenzthiazol-ätho-p-toluolsulfonat, Bernsteinäureanhydrid u. o-Ameisensäureäthylester auf 180–190° über 10 Min. erhitzt, so entstehen 17% Thiocarbocyanin u. 9% Neocyanin. — [Bis-2-(3-äthyl-6.7-benzobenzthiazol)]-[α.β'-dimethin-2'-(3'-äthyl-6'.7'-benzobenzthiazol)]-trimethincyanindijodid, C₄₄H₃₇N₃J₂S₃, aus IX u. 2-Methyl-6.7-benzobenzthiazoljodäthylat in Pyridin bei 130–140° (20 Min.), aus Methanol u. A. dunkelbronzene Substanz, F. 216° (Zers.); keine Sensibilisierung. — [Bis-2-(5-chlor-3-äthylbenzthiazol)]-[α.β'-dimethin-2'-(5'-chlor-3'-äthylbenzthiazol)]-trimethincyanindijodid, C₃₂H₂₈N₃Cl₂J₂S₃, aus VIII u. 5-Chlor-2-methylbenzthiazoljodäthylat, wasserfreiem Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid auf 150° (10 Min.), aus Methanol grüne Kristalle, F. 240° (Zers.); ohne Sensibilisierung. — [Bis-2-(3-äthylbenzselenzazol)]-[α.β'-dimethin-2'-(3'-äthylbenzselenzazol)]-trimethincyanindijodid, C₃₂H₃₁N₃J₂Se₃, aus X u. 2-Methylbenzselenzazoljodäthylat in Pyridin bei 135–140° (5 Min.), aus Methanol dunkelgrüne Kristalle, F. 226° (Zers.); starkes Sensibilisierungsvermögen. — [Bis-2-(4-methyl-3-äthylthiazol)]-[α.β'-dimethin-2'-(4'-methyl-3'-äthylthiazol)]-trimethincyanindijodid, C₂₃H₃₁N₃J₂S₃, aus 4-Methyl-3-äthyl-2-dianiloisopropyliden-Δ¹-thiazolin u. 2.4-Dimethylthiazol-ätho-p-toluolsulfonat in Pyridin bei 130° (40 Min.), aus A. dunkelblaue Kristalle, F. 206° (Zers.); Sensibilisierungsvermögen. — Bis-2-[4-methyl-3-äthylthiazol]-trimethincyaninjodid, C₁₅H₂₁N₂J₂S₂, nach KODAK Ltd. (B. P. 408 273) aus 2.4-Dimethylthiazol-ätho-p-toluolsulfonat u. o-Ameisensäureäthylester in sd. Pyridin, aus Methanol, Ausbeute 3%. Ident. mit dem Cyanin von FISCHER u. HAMER (J. chem. Soc. [London] 1930. 2502). — [Bis-2-(3-methyl-Δ²-thiazolin)]-[α.β'-dimethin-2'-(3'-methyl-Δ²-thiazolin)]-trimethincyanindijodid, C₁₇H₂₅N₃J₂S₃, aus XI, 2-Methyl-Δ²-thiazolinjodmethylat in Pyridin auf 130–140° (2 Min.), aus Methanol purpurfarbene Kristalle ohne exakten F.; Sensibilisierungsvermögen. — [Bis-2-(3-äthyl-Δ²-thiazolin)]-[α.β'-dimethin-2'-(3'-äthyl-Δ²-thiazolin)]-trimethincyanindiperchlorat, C₂₀H₃₁O₈N₃Cl₂S₃, aus XII u. 2-Methyl-Δ²-thiazolinjodäthylat in Pyridin bei 130–140° (5 Min.), aus sd. A. mit Na-Perchlorat; aus Methanol ziegelrote Kristalle, F. 230° (Zers.); starke Sensibilisierung. — [Bis-4-(1-äthylchinolin)]-[α.β'-dimethin-4'-(1'-äthylchinolin)]-trimethincyanindijodid, C₃₈H₃₇N₃J₂, aus 1-Äthyl-4-dianiloisopropyliden-1.4-dihydrochinolin, Lepidinjodäthylat, wasserfreiem Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid bei 135–140° (10 Min.), aus Methanol, F. 280° (Zers.). — Bis-2-[5-chlor-3-äthylbenzthiazol]-pentamethincyaninjodid, C₂₃H₂₁N₅Cl₂J₂S₂, aus 5-Chlor-2-methylbenzthiazoljodäthylat u. β-Anilinoacrylaldehydanilhydrochlorid in A. u. Alkoholat, aus Methanol, grüne Kristalle, F. 298° (Zers.); Sensibilisierung. — Bis-2-[4-methyl-3-äthylthiazol]-pentamethincyaninjodid, C₁₇H₂₃N₅J₂S₂, aus 2.4-Dimethylthiazol-ätho-p-toluolsulfonat, β-Äthoxyacrylaldehydäthylacetat u. Triäthylamin in sd. Pyridin (7 Min.), aus A. grüne Kristalle, F. 214° (Zers.); Sensibilisierung. — Bis-2-[3-äthyl-Δ²-thiazolin]-pentamethincyaninjodid, C₁₅H₂₃N₅J₂S₂, aus 2-Methyl-Δ²-

thiazolinjodäthylat, β -Anilinoacrylaldehydanilhydrochlorid, wasserfreiem K_2CO_3 in sd. A. (4 Min.), aus Methanol stahlfarbene Kristalle, F. 231° (Zers.); Sensibilisierung. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1434–34. Nov. Wealdstone, Harrow, Middlesex, Kodak Ltd.)

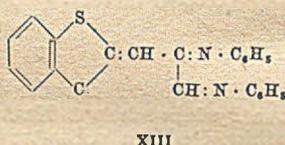
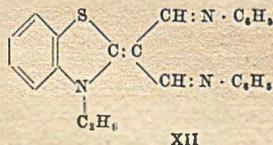
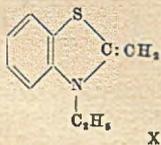
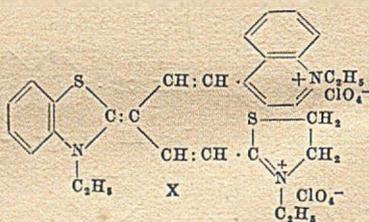
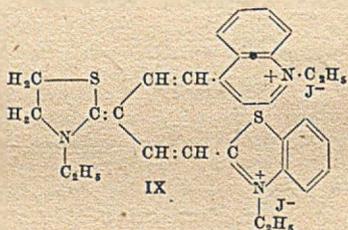
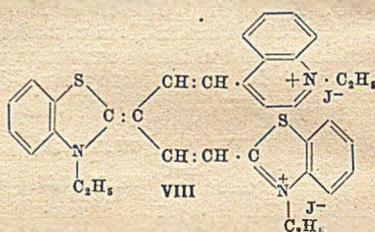
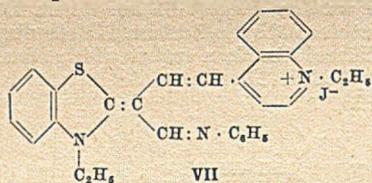
PÖHLS. 3142

Frances M. Hamer, Russell J. Rathbone und Barbara S. Winton, *Einige dreikernige Cyaninfarbstoffe*. 2. Mitt. *Neocyanine mit verschiedenen Kernen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die in der 1. Mitt. beschriebene Synth. von Neocyaninen wurde zur Darst. einer Reihe weiterer Verbb. vom gleichen Typ aus N-Alkyldihydroderivv. heterocycl. Basen u. 2 Mol eines heterocycl. quartären NH_4 -Salzes verwendet. Durch Kondensation von 1 Mol 1-Äthyl-4-dianiloisopropyliden-1,4-dihydrochinolin (I) mit 2 Mol Chinaldinäthyljodid bildet sich ein Neocyanin der Formel II; mit 2-Methylbenzthiazoläthyljodid oder 2-Methyl- A^2 -thiazolinäthyljodid entstehen Verbb. der Formeln III u. IV. Ein Isomeres von III läßt sich aus dem 1,2-Isomeren von I mit 2-Methylbenzthiazoläthyljodid gewinnen. Analog wurden erhalten: aus einer Dianilverb. des Benzthiazolins mit Lepidinäthyljodid V, mit Chinaldinäthyljodid das Analogon von II u. mit 2-Methylbenzoxazoläthyljodid bzw. 2-Methylbenzoselenazoläthyljodid VI (Y = S, R = C_2H_5 , X = J, Z = O bzw. Se). Weitere Kondensationsprodd. wurden dargestellt aus einer Dianilverb. des 6,7-Benzobenzthiazolins mit 2-Methyl-6,7-benzobenzoxazoläthyljodid sowie des Benzoselenazolins mit Chinaldinäthyl-p-toluolsulfonat (\rightarrow Analogon von II) sowie mit 2-Methylbenzoxazoläthyljodid bzw. 2-Methylbenzthiazoläthyljodid (\rightarrow VI: Y = Se, R = C_2H_5 , X = J, Z = O bzw. S) oder mit 2-Methyl-6,7-benzobenzthiazoläthyl-p-toluolsulfonat u. mit 1,2,3-Trimethylindoleninmethyljodid (\rightarrow VI: Y = Se, R = CH_3 , X = ClO_4 , Z = $C(CH_3)_2$). Weitere Neocyanine wurden dargestellt aus einem Dianil mit 4-Methyl- A^4 -thiazolin-Kern u. 2-Methylbenzthiazoläthyljodid bzw. 2-Methylbenzoselenazoläthyljodid u. ferner aus einem Thiazolidin-Kern enthaltenden Dianil u. Lepidinäthyljodid bzw. 2-Methylbenzthiazoläthyljodid. Die Darst. der beschriebenen



Neocyanine erfolgte entweder durch Erhitzen einer Mischung aus Dianil u. quartärem Salz in Pyridin oder mit Na-Acetat in Acetanhydrid. Bei der Umsetzung eines einen Benzthiazolin-Kern enthaltenden Dianils mit Lepidinäthyljodid läßt sich der Reaktionsablauf durch Übergang der anfänglich purpurroten Farbe (Rk. von 1 Mol Dianil mit 1 Mol des quartären Salzes) in Blaurot (Rk. mit dem 2. Mol Salz) verfolgen. In Ggw. von Säure sind für die Verteilung der beiden positiven Ladungen zwischen den drei bas. Gruppen drei Möglichkeiten denkbar. Zwischenprodd. aus je 1 Mol der Komponenten entsprechend VII wurden dargestellt aus 3-Äthyl-2-dianiloisopropylidenbenzthiazolin u. aus einem Dianil mit 4-Methyl- A^4 -thiazolin-Kern mit einer Reihe quartärer Salze. Die blaue Farbe der alkoh. Lsg. von VII geht beim Ansäuern in Feuerrot über. Die für 5 der dargestellten Verbb. durchgeführte Best. des pH -Bereichs ergab, daß sie nicht als Indikatoren verwertbar sind. Zusammenstellung der Absorptionsmaxima der neu dargestellten Verbb. u. Vgl. mit den Absorptionsmaxima der verwandten Methincyanine, Anilinoäthyl- u. Anilinoäthylidenverb. s. Original. Es ist möglich, vermittels der Zwischenprodd. vom Typ VII zu verschiedenartigsten Neocyaninen zu gelangen, in denen entweder 2 gleiche Kerne an den Enden der Pentamethin-Kette u. ein davon verschied. Kern sich in meso-Stellung befinden oder in denen 2 gleiche Kerne durch eine Trimethin-Kette verbunden sind. VIII, das Isomere von III, wurde durch

Umsetzung von VII mit 2-Methylbenzthiazoläthyljodid dargestellt. In ähnlicher Weise gelang die Darst. einer Reihe von Neocyaninen, in denen alle drei Kerne verschied. sind. Aus [4-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthyl-Δ²-thiazolin)]-γ-anilomethyltrimethincyaninjodid u. 2-Methylbenzthiazoläthyljodid erhält man IX. X, das dieselben 3 Kerne, aber in abweichender Anordnung enthält, resultiert bei der Kondensation von [2-(3-Äthyl-Δ²-thiazolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-γ-anilinomethyltrimethincyaninjodid mit Lepidin-äthyljodid. Die in der 1. Mitt. (l. c.) gemachte Annahme, daß bei der Kondensation einer Base, z. B. XI, mit Äthylisofromanilid XII entsteht u. nicht etwa XIII, wurde bestätigt durch die Tatsache, daß bei der Umsetzung des Dianils mit 1 Mol eines heterocycl. quartärenNH₄-Salzes jeweils nur ein Zwischenprod. gefaßt worden konnte, während XIII deren zwei hätte ergeben müssen. Ferner zeigte es sich, daß es bei der Darst. von Neocyaninen mit drei verschied. Kernen unwesentlich ist, in welcher Reihenfolge der 2. u. 3. Kern eingeführt werden, was nur mit der symm. Struktur (XII) vereinbar ist. Nach der beschriebenen Meth. ist die Darst. zahlloser neuer Farbstoffe möglich. Bei Verwendung von drei Kernen sind theoret. achtzehn verschied. Farbstoffe herstellbar: Drei mit gleichen Kernen, zwölf mit zwei gleichen und einem davon verschied. Kern u. drei mit drei verschied. Kernen. Die Absorptionsmaxima der unter Verwendung von Δ²-Thiazolin, Benzthiazol u. in 4-Stellung verknüpftem Chinolin dargestellten Neocyanine wurden verglichen mit einem unsymm. Trimethincyanin u. einem symm. Pentamethincyanin bzw. mit zwei Trimethincyaninen, von denen wenigstens eines unsymm. ist, u. mit einem unsymm. Pentamethincyanin. Die im Versuchsteil beschriebenen Verbb. sind entsprechend der in der 1. Mitt. angewandten Nomenklatur benannt.



Versuche: [2-(1-Äthylchinolin)]-[4-(1-Äthylchinolin)]-[γ,β'-dimethin-2'-(1'-äthylchinolin)]-trimethincyanindijodid (II), C₃₈H₃₇N₃J₂, beim Erhitzen von 1 Mol 1-Äthyl-4-dianiloisopropyliden-1,4-dihydrochinolin (I) mit 2 Mol Chinaldinäthyljodid u. 8 Mol Na-Acetat in Acetanhydrid auf 135–140°, grünlichgoldene Kristalle aus Methanol; beginnt bei ca. 190° zu sintern u. schmilzt bei 264° (Zers.); Rohausbeute 31%; Maximum der Lichtabsorption bei 6752 Å; Inflexion bei 6200 Å; zeigt desensibilisierende, aber keine sensibilisierende Wirkung. — [4-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-[α,β'-dimethin-2'-(3'-äthylbenzthiazol)]-trimethincyanindijodid (III), C₃₄H₃₃N₃J₂S₂, aus 1 Mol I, 2 Mol 2-Methylbenzthiazoläthyljodid in Pyridin bei 115–122° oder besser mit Na-Acetat in Acetanhydrid bei 135–140°, grüne Kristalle aus Methanol, F. 281° (Zers.); Ausbeute 31% bzw. 42%, Absorptionsmaximum bei 6320 Å; wirkt desensibilisierend. — [2-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-[α,β'-dimethin-2'-(3'-äthylbenzthiazol)]-trimethincyanindijodid, C₃₄H₃₃N₃J₂S₂, analog vorst. Verb., dunkelgrüne Kristalle aus Methanol, F. 255° (Zers.); Ausbeute 19%; Absorptionsmaximum bei 6180 Å; wirkt

schwach desensibilisierend. — [4-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthyl-*A*²-thiazolin)]-[α . β '-dimethin-2'-(3'-äthyl-*A*²-thiazolin)]-trimethincyanindiperchlorat (IV), C₂₆H₃₃O₈N₃Cl₂S₂, aus I u. 2-Methyl-*A*²-thiazolinäthyljodid bei Ggw. von Na-Acetat u. nachfolgender Behandlung der Lag. des Reaktionsprod. in heißem Methylalkohol mit wss. NaClO₄-Lsg., dunkelblaue Kristalle aus Methanol, F. 260° (Zers.); Ausbeute 6%; Absorptionsmaximum bei 5270 Å; setzt die Empfindlichkeit einer photograph. Emulsion herab. — [4-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-[γ . β '-dimethin-4'-(1'-äthylchinolin)]-trimethincyanindijodid (V), C₃₀H₃₅N₃J₂S, beim Erhitzen von 3-Äthyl-2-dianiloisopropylidenbenzthiazolin (1 Mol) mit Lepidinäthyljodid, Na-Acetat u. Acetanhydrid auf 140—150°, kupferfarbene Kristalle aus Methanol, F. 221° (Zers.); Ausbeute 46%; Absorptionsmaximum bei 7200 Å; wirkt nicht sensibilisierend, aber stark desensibilisierend. — [2-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-[γ . β '-dimethin-2'-(1'-äthylchinolin)]-trimethincyanindijodid, C₃₀H₃₅N₃J₂S, analog vorst. Verb. mit Chinaldinäthyljodid in Pyridin, grüne Kristalle aus Methanol, F. 249° (Zers.); Ausbeute 23%; Absorptionsmaximum bei 6365 Å; Inflexion bei ca. 5870 Å; wirkt schwach sensibilisierend von 6600—6900 Å. — [2-(3-Äthylbenzoxazol)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-[γ . β '-dimethin-2'-(3'-äthylbenzoxazol)]-trimethincyanindijodid (VI; Y = S, Z = O, R = C₂H₅, X = J), C₃₂H₃₁O₂N₃J₂S, beim Erhitzen von 3-Äthyl-2-dianiloisopropylidenbenzthiazolin u. 2-Methylbenzoxazoläthyljodid in Pyridin auf 130—135°, bronzefarbene Kristalle aus Methanol, F. 236° (Zers.); Ausbeute 23%; Absorptionsmaximum bei 5400 Å; Inflexion bei 5000 Å; sensibilisiert schwach von 5600—6000 Å. — [2-(3-Äthyl-6.7-benzobenzoxazol)]-[2-(3-äthyl-6.7-benzobenzthiazol)]-[γ . β '-dimethin-2'-(3'-äthyl-6'.7'-benzobenzthiazol)]-trimethincyanindijodid, C₄₄H₃₇O₂N₃J₂S, beim Erhitzen von 3-Äthyl-2-dianiloisopropyliden-6.7-benzobenzthiazolin mit 2-Methyl-6.7-benzobenzoxazoläthyljodid in Pyridin, purpurfarbene Kristalle, F. ca. 238° (Zers.); Ausbeute 49%; Absorptionsmaximum bei 5700 Å; wirkt schwach sensibilisierend bei 6700 Å. — [2-(3-Äthylbenzthiazol)]-[2-(3-äthylbenzselenaazol)]-[α . β '-dimethin-2'-(3'-äthylbenzselenaazol)]-trimethincyanindijodid (VI, Y = S, Z = Se, R = C₂H₅, X = J), C₃₂H₃₁N₃J₂SSe₂, aus 3-Äthyl-2-dianiloisopropylidenbenzthiazolin u. 2-Methylbenzselenaazoläthyljodid, dunkelgrüne Kristalle aus Methanol, schmilzt nach vorhergehendem Erweichen abhängig von der Geschwindigkeit des Erhitzen bei ca. 235° (Zers.); Rohausbeute 48%; Absorptionsmaxima bei 6155 Å u. bei 5580 Å; zeigt desensibilisierende, aber keine sensibilisierende Wirkung. — [2-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthylbenzselenaazol)]-[γ . β '-dimethin-2'-(1'-äthylchinolin)]-trimethincyanindijodid, C₃₈H₃₅N₃J₂Se, aus 3-Äthyl-2-dianiloisopropylidenbenzselenaazol u. Chinaldinäthyl-p-toluolsulfonat bei Ggw. von Na-Acetat in Acetanhydrid bei 145—150° u. Behandeln des heißen Reaktionsgemisches mit wss. KJ, grüngoldene Kristalle aus Methanol, F. 235° (Zers.); Ausbeute 8%; Absorptionsmaximum bei 6435 Å; wirkt desensibilisierend, aber nicht sensibilisierend. — [2-(3-Äthylbenzoxazol)]-[2-(3-äthylbenzselenaazol)]-[γ . β '-dimethin-2'-(3'-äthylbenzoxazol)]-trimethincyanindijodid (VI; Y = Se, Z = O, R = C₂H₅, X = J), C₃₂H₃₁O₂N₃J₂Se, beim Erhitzen von 3-Äthyl-2-dianiloisopropylidenbenzselenaazol mit 2-Methylbenzoxazoläthyljodid u. Pyridin, dunkelrote Kristalle aus Methanol, F. 215° (Zers.); Ausbeute 31%; Absorptionsmaximum bei 5465 Å; Inflexion bei ca. 5150 Å; sensibilisiert schwach von 5400—6100 Å, Maximum bei 5850 Å, vermindert die n. Lichtempfindlichkeit für Blau. — [2-(3-Äthylbenzthiazol)]-[2-(3-äthylbenzselenaazol)]-[γ . β '-dimethin-2'-(3'-äthylbenzthiazol)]-trimethincyanindijodid (VI; Y = Se, Z = S, R = C₂H₅, X = J), C₃₂H₃₁N₃J₂S₂Se, beim Erhitzen von 3-Äthyl-2-dianiloisopropylidenbenzselenaazol mit 2-Methylbenzthiazoläthyljodid u. Pyridin, dunkelgrüne Kristalle aus Methanol, F. 235° (Zers.); Ausbeute 66%; Absorptionsmaximum bei 6085 Å, schwache Inflexion bei ca. 6600 Å; wirkt schwach vermindert auf die n. Lichtempfindlichkeit für Blau. — [2-(3-Äthyl-6.7-benzobenzthiazol)]-[2-(3-äthylbenzselenaazol)]-[γ . β '-dimethin-2'-(3'-äthyl-6'.7'-benzobenzthiazol)]-trimethincyanindijodid, C₄₀H₃₅N₃J₂S₂Se, beim Erhitzen von 3-Äthyl-2-dianiloisopropylidenbenzselenaazol mit 2-Methyl-6.7-benzobenzthiazoläthyl-p-toluolsulfonat in Pyridin u. Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. KJ-Lsg., bronzeglänzende Kristalle aus Methanol, F. 193° (Zers.); Ausbeute 41%; Absorptionsmaximum bei 6405 Å, zeigt schwache Inflexion; vermindert die Lichtempfindlichkeit für Blau. — [2'-(1.3.3-Trimethylindolenin)]-[2-(3-äthylbenzselenaazol)]-[γ . β '-dimethin-2'-(1'.3'.3'-trimethylindolenin)]-trimethincyanindiperchlorat (VI; Y = Se, Z = C(CH₃)₂, R = CH₃, x = ClO₄), C₃₀H₃₉O₈N₃Cl₂Se, neben [2-(1.3.3-Trimethylindolenin)]-[2-(3-äthylbenzselenaazol)]-trimethincyaninperchlorat beim Kochen von 3-Äthyl-2-dianiloisopropylidenbenzselenaazol mit 2.3.3-Trimethylindoleninmethyljodid u. Na-Acetat in Acetanhydrid u. nachfolgender Umsetzung mit NaClO₄; dunkelblaugrüne Kristalle aus absol. Ä. oder Methanol, F. 252° (Zers.); Ausbeute 24%; Absorptionsmaxima bei 6115 Å u. 5720 Å; sensibilisiert nicht, vermindert aber die Lichtempfindlichkeit für Blau. — [2-(4-Methyl-3-äthylthiazol)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-

[α,β' -dimethin-2'-(3'-äthylbenzthiazol)]-trimethincyanindijodid, $C_{29}H_{31}N_3J_2S_3$, aus 4-Methyl-3-äthyl-2-dianiloisopropyliden- Δ^4 -thiazolin u. 2-Methylbenzthiazoläthyljodid in Pyridin, grüngoldene Kristalle aus Methanol, F. 247° (Zers.); Rohausbeute F. 57%; die methylalkoh. Lsg. erscheint blau im durchfallenden, purpurrot im auffallenden Licht; Absorptionsmaximum bei 6075 Å; Inflexion bei 5600 Å; sensibilisiert schwach bei 5700—5900 Å (Maximum bei 6500 Å); vermindert die Empfindlichkeit für Blau. — [2-(4-Methyl-3-äthylthiazol)]-[2-(3-äthylbenzselenaazol)]-[α,β' -dimethin-2'-(3'-äthylbenzselenaazol)]-trimethincyanindijodid, $C_{29}H_{31}N_3J_2S_2Se$, analog vorst. Verb. mit 2-Methylbenzselenaazoläthyljodid, grüne, goldglänzende Kristalle aus Methanol, F. 230° (Zers.); Ausbeute 61%; Absorptionsmaximum bei 6205 Å; Inflexion bei 5750 Å; sensibilisiert schwach von 6300—6800 Å (Maximum bei 6700 Å); vermindert die Empfindlichkeit für Blau. — [4-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthyl- Δ^2 -thiazolin)]-[γ,β' -dimethin-4'-(1'-äthylchinolin)]-trimethincyanindijodid, $C_{32}H_{35}N_3J_2S$, beim Erhitzen von 3-Äthyl-2-dianiloisopropylidenthiazolidin mit Lepidinäthyljodid u. Na-Acetat in Acetanhydrid auf 130—140°, goldgelbe Kristalle aus Methanol, F. 272° (Zers.); Ausbeute 37%; Absorptionsmaximum bei 7440 Å, verschleiert eine photograph. Platte u. vermindert ihre Empfindlichkeit. — [2-(3-Äthyl- Δ^2 -thiazolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-[α,β' -dimethin-2'-(3'-äthylbenzthiazol)]-trimethincyanindijodid, $C_{28}H_{31}N_3J_2S_3$, beim Erhitzen von 3-Äthyl-2-dianiloisopropylidenthiazolidin mit 2-Methylbenzthiazoläthyljodid in Pyridin, grüngoldene Kristalle aus Methanol, F. 237° (Zers.); Ausbeute 79%; vermindert die normale Blauempfindlichkeit einer photograph. Emulsion, wirkt schwach sensibilisierend bei 5500—6800 Å. — [4-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]- γ -anilomethyltrimethincyaninjodid (VII), $C_{30}H_{28}N_3JS$, beim Erhitzen von 1 Mol. 3-Äthyl-2-dianiloisopropylidenbenzthiazolin mit 1 Mol. Lepidinäthyljodid in Pyridin auf 60—70°, dunkelgrünes Pulver aus Methanol, F. 218—219° (Zers.); Ausbeute 71%; die methylalkohol. Lsg. ist orangerot bei p_H 8,0 u. violettblau bei p_H 9,4. Absorptionsmaximum einer methylalkoh. Lsg. in Ggw. von NH_3 6030 Å, in Ggw. von H_2SO_4 bei 5000 Å, Inflexion bei 4710 Å; wirkt desensibilisierend. — [2-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]- γ -anilomethyltrimethincyaninjodid, $C_{30}H_{28}N_3JS$, analog vorst. Verb., dunkelbraune Kristalle aus Methanol, schm. je nach der Geschwindigkeit des Erhitzen bei ca. 210° (Zers.); Ausbeute 32%; eine methylalkoh. Lsg. war hochrot bei p_H 8,6 u. hellgelb bei p_H 7,4; Absorptionsmaximum in methylalkoh. Lsg. in Ggw. von NH_3 bei 1550 Å, in Ggw. von H_2SO_4 bei 4750 Å; wirkt schwach sensibilisierend (Maximum bei 6000 Å) u. zeigt starke blaue Depression. — Bis-[2-(3-äthylbenzthiazol)]- α -anilomethyltrimethincyaninjodid, $C_{28}H_{28}N_3JS_2$, analog VII, dunkelbraunes Kristallpulver aus Methanol, zers. sich bei ca. 180° u. schm. bei ca. 210°; Ausbeute 41%; eine methylalkoh. Lsg. war rot bei p_H 7,8 u. zitronengelb bei p_H 6,8; eine methylalkoh. NH_3 enthaltende Lsg. verblaßt rasch im Licht, bei Ggw. von Pyridin liegt das Absorptionsmaximum bei 5515 Å, bei Ggw. von H_2SO_4 bei 4695 Å; wirkt nicht sensibilisierend, zeigt schwache Depression der n. Blauempfindlichkeit. — [2-(3-Äthylbenzthiazol)]-[2-(3-äthylbenzselenaazol)]- α -anilomethyltrimethincyaninjodid, $C_{28}H_{28}N_3JSSe$, beim Erhitzen von 3-Äthyl-2-dianiloisopropylidenbenzthiazolin u. 2-Methylbenzselenaazoläthyljodid in Pyridin auf 50—60°, braune Kristallmasse aus Methanol, F. ca. 198—204° (Zers.); Ausbeute 24%; Absorptionsmaximum einer NH_3 -enthaltenden methylalkoh. Lsg. 4780 Å, einer H_2SO_4 enthaltenden 4670 Å u. 5455 Å; sensibilisiert schwach bei 5700 Å. — [2-(1-3,3-Trimethylindolenin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]- γ -anilomethyltrimethincyaninperchlorat, $C_{30}H_{30}O_4N_3ClS$, aus 3-Äthyl-2-dianiloisopropylidenbenzthiazolin u. 2,3,3-Trimethylindoleninmethyljodid in Pyridin bei Zimmertemp. u. nachfolgendem Behandeln mit heißer wss. $NaClO_4$ -Lsg., dunkelbronzefarbenes Kristallpulver aus A., F. ca. 123—128° (Zers.); Ausbeute 19%; Absorptionsmaximum einer NH_3 -haltigen methylalkoh. Lsg. bei 4350 Å, einer mit H_2SO_4 versetzten bei 4800 Å; Inflexion bei 5400 Å; zeigt sehr schwache sensibilisierende Wrkg. von 5300 bis 5900 Å; vermindert etwas die normale Empfindlichkeit. — [2-(3-Äthyl- Δ^2 -thiazolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]- γ -anilomethyltrimethincyaninjodid, $C_{21}H_{20}N_3JS_2$, aus 3-Äthyl-2-dianiloisopropylidenthiazolin u. 2-Methyl- Δ^2 -thiazolinäthyljodid in Pyridin unter Eiskühlung, hellrote Kristalle, beginnt bei ca. 80° zu sintern, färbt sich bei ca. 100° dunkel u. zers. sich bei 125—130° ohne scharfen F.; Ausbeute 56%; Absorptionsmaximum einer methylalkoh., Pyridin enthaltenden Lsg. bei 4005 Å u. bei 4905 Å, einer H_2SO_4 enthaltenden bei 4235 Å; sensibilisiert schwach bis 5000 Å (Maximum bei 4500 Å). — [4-(1-Äthylchinolin)]-[2-(4-methyl-3-äthylthiazol)]- γ -anilomethyltrimethincyaninjodid, $C_{27}H_{28}N_3JS$, aus 4-Methyl-3-äthyl-2-dianiloisopropyliden- Δ^2 -thiazolin u. Lepidinäthyljodid in Pyridin bei 100°, dunkelgrüne Kristalle aus Methanol, F. 211° (Zers.); Ausbeute 57%; die Lsg. in Methanol ist purpurfarben bei p_H 10,1 u. orangerot bei p_H 8,7; Absorptionsmaximum einer NH_3 -haltigen Lsg. in Methanol bei 5720 Å, Inflexion bei 5410 Å; einer H_2SO_4 -

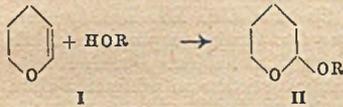
haltigen bei 5010 Å; sensibilisiert schwach bis 5500 Å; vermindert die n. Empfindlichkeit schwach. — [2-(1-Äthylchinolin)]-[2-(4-methyl-3-äthylthiazol)]-γ-anilomethyltrimethincyaninjodid, C₂₇H₂₃N₃JS, analog vorst. Verb. mit Chinaldinäthyl-p-toluolsulfonat u. nachfolgendem Behandeln mit wss. KJ-Lsg., purpurrote Kristalle aus Methanol, F. 217° (Zers.); Ausbeute 28%; die Lsg. in Methanol ist ziegelrot bei p_H 9,2 u. orange gelb bei p_H 8,0, Absorptionsmaximum einer NH₃-haltigen methylalkoh. Lsg. bei 5060 Å u. einer H₂SO₄-haltigen bei 4815 Å; sensibilisiert bei 5900 Å (Maximum bei 5250 Å). — [2-(3-Äthyl-Δ²-thiazolin)]-[2-(4-methyl-3-äthylthiazol)]-γ-anilomethyltrimethincyaninjodid, C₂₁H₂₆N₃JS₂, analog vorst. Verb. mit 2-Methyl-Δ²-thiazolinäthyljodid, orangefarbene Kristalle aus absol. A., F. 163° (Zers.); Ausbeute 45%; Absorptionsmaximum einer Pyridin-haltigen alkoh. Lsg. bei 4170 Å, einer H₂SO₄-haltigen bei 4265 Å, sensibilisiert schwach eine Cl-Br-Emulsion (Maximum 5300 Å). — [4-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-Äthyl-Δ²-thiazolin)]-γ-anilomethyltrimethincyaninjodid, C₂₆H₂₃N₃JS, aus 3-Äthyl-2-diamloisopropylidenthiazolidin u. Lepidinäthyljodid in absol. A. bei 0°, dunkelgrüne Kristalle aus Methanol, F. 133° (Zers.); Ausbeute 81%; Absorptionsmaximum einer Pyridin-haltigen methylalkoh. Lsg. bei 5810 Å, einer H₂SO₄-haltigen bei 4950 Å; sensibilisiert schwach bis 6300 Å. — [2-(3-Äthyl-Δ²-thiazolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-α-anilomethyltrimethincyaninjodid, C₂₄H₂₀N₃JS₂, analog vorst. Verb. mit 2-Methylbenzthiazoläthyljodid in Pyridin bei 0°, ziegelrote, goldglänzende Kristalle aus Methanol, F. 110° (Zers.); Ausbeute 68%; Absorptionsmaximum einer Pyridin-haltigen Lsg. in Methanol bei 5100 Å, einer H₂SO₄-haltigen bei 4725 Å. — Bis-[2-(3-methyl-Δ²-thiazolin)]-α-anilomethyltrimethincyaninperchlorat, C₁₈H₂₂O₄N₃Cl₂S₂, aus 3-Methyl-2-diamloisopropylidenthiazolidin u. 2-Methyl-Δ²-thiazolinmethyljodid in Pyridin unter Eiskühlung u. nachfolgendem Behandeln mit wss. NaClO₄-Lsg., orangefarbene Kristalle aus Methanol, schm. nach vorhergehendem Sintern bei 148° (Zers.); Ausbeute 21%; Absorptionsmaximum der Pyridin-haltigen Lsg. in Methanol bei 4500 Å, der H₂SO₄-haltigen bei 4370 Å; sensibilisiert eine Cl-Emulsion schwach bis 5000 Å (Maximum bei 4400 Å). — [2-(3-Äthyl-Δ²-thiazolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-[γ,β'-dimethin-2'-(3'-äthyl-Δ²-thiazolin)]-trimethincyanindi-perchlorat, C₂₄H₃₁O₈N₃Cl₂S₃, beim Erhitzen von [2-(3-Äthyl-Δ²-thiazolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-γ-anilomethyltrimethincyaninjodid (1 Mol) mit 2-Methyl-Δ²-thiazolinäthyljodid (2 Mol) u. Na-Acetat in Acetanhydrid auf 140–150° u. Behandeln der Lsg. des entstandenen Jodids in Methanol mit heißer wss. NaClO₄-Lsg., gelbbraunes Pulver aus Methanol, F. 244° (Zers.); Ausbeute 18%; Absorptionsmaximum bei 5045 Å; Inflexion bei 4690 Å; vermindert schwach die Blau-Empfindlichkeit u. sensibilisiert schwach bis 5900 Å (Maximum bei 5300 Å). — [2-(3-Äthyl-Δ²-thiazolin)]-[2-(4-methyl-3-äthylthiazol)]-[γ,β'-dimethin-2'-(3'-äthyl-Δ²-thiazolin)]-trimethincyanindi-perchlorat, C₂₁H₃₁O₈N₃Cl₂S₃, beim Erhitzen von [2-(3-Äthyl-Δ²-thiazolin)]-[2-(4-methyl-3-äthylthiazol)]-γ-anilomethyltrimethincyaninjodid (1 Mol) mit 2-Methyl-Δ²-thiazolinäthyljodid (1,5 Mol) u. Na-Acetat in Acetanhydrid auf 140–150° u. Behandeln der Lsg. des entstandenen Jodids in heißem A. mit wss. NaClO₄-Lsg., braune Kristalle aus Methanol, F. 220° (Zers.); Ausbeute 55%; Absorptionsmaximum bei 5300 Å, sensibilisiert bis 5800 Å (Maximum bei 5300 Å). — [4-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-[γ,β'-dimethin-2-(3'-äthylbenzthiazol)]-trimethincyanindijodid (VIII), C₃₄H₃₃N₃J₂S₂, beim Erhitzen von [4-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-γ-anilomethyltrimethincyaninjodid (VII) (1 Mol) mit 2-Methylbenzthiazoläthyljodid (3 Mol) u. Na-Acetat in Acetanhydrid auf 140–150°, bronzefarbene Kristalle aus Methanol, schm. nach vorhergehendem Sintern bei 210–212° (Zers.); Ausbeute 19%; Absorptionsmaximum bei 6480 Å. — [2-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-[γ,β'-dimethin-2'-(3'-äthylbenzthiazol)]-trimethincyanindijodid, C₃₄H₃₃N₃J₂S₂, beim Erhitzen von [2-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-γ-anilomethyltrimethincyaninjodid (1 Mol) mit 2-Methylbenzthiazoläthyljodid (1 Mol) u. Na-Acetat in Acetanhydrid auf 140–150°, bronzefarbene Kristalle aus Methanol, F. 228° (Zers.); Ausbeute 59%; Absorptionsmaximum bei 6110 Å; Inflexion bei 5700 Å; wirkt desensibilisierend. — Bis-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-[α,β'-dimethin-2'-(3'-äthylbenzthiazol)]-trimethincyanindijodid, C₃₂H₃₁N₃J₂S₂-Se, beim Erhitzen von Bis-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-α-anilomethyltrimethincyaninjodid mit 2-Methylbenzthiazoläthyljodid u. Na-Acetat in Eg., dunkelgrüne Kristalle aus Methanol, zers. sich, abhängig von der Geschwindigkeit des Erhitzens, bei ca. 234°; Ausbeute 48%; Absorptionsmaximum bei 6100 Å; Inflexion bei 5650 Å; wirkt stark desensibilisierend. — [2-(3-Äthyl-Δ²-thiazolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-[γ,β'-dimethin-2'-(3'-äthylbenzthiazol)]-trimethincyanindijodid, C₂₈H₃₁N₃J₂S₃, beim Erhitzen von [2-(3-Äthyl-Δ²-thiazolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-γ-anilomethyltrimethincyaninjodid u. 2-Methylbenzthiazoläthyljodid bei Ggw. von Na-Acetat in Acetanhydrid, goldgrüne Kristalle aus Methanol, F. 211° (Zers.); Ausbeute 47%; Absorptionsmaximum bei

5580 Å; Inflexion bei 5230 u. 5355 Å; wirkt schwach sensibilisierend bis 6300 Å (Maximum bei 5900 Å); vermindert die Empfindlichkeit für Blau. — Bis-[2-(3-Äthyl- Δ^2 -thiazolin)]-[α,β' -dimethin-2'-(3'-äthylbenzthiazol)]-trimethincyanindiperchlorat, $C_{24}H_{31}O_8N_3Cl_2S_3$, beim Erhitzen von [2-(3-Äthyl- Δ^2 -thiazolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]- α -anilomethyltrimethincyaniniodid (1 Mol) mit 2-Methyl- Δ^2 -thiazolinäthyljodid (2 Mol) in Pyridin auf 120° u. nachfolgendem Behandeln des Reaktionsprod. mit heißen wss. $NaClO_4$ -Lsg., grüne, goldglänzende Kristalle aus Methanol, F. 235° (Zers.); Ausbeute 49%; Absorptionsmaximum bei 5580 Å; Inflexion bei 5250 Å; sensibilisiert bis 6200 Å; vermindert die Empfindlichkeit für Blau. — [4-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthyl- Δ^2 -thiazolin)]-[γ,β' -dimethin-2'-(3'-äthyl- Δ^2 -thiazolin)]-trimethincyanindiperchlorat, $C_{26}H_{33}O_8N_3Cl_2S_2$, beim Kochen von [4-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthyl- Δ^2 -thiazolin)]- γ -anilomethyltrimethincyaniniodid mit 2-Methyl- Δ^2 -thiazolinäthyljodid u. Na-Acetat in Acetanhydrid u. Behandeln des Reaktionsprod. mit heißer wss. $NaClO_4$ -Lsg., dunkelgrüne Kristalle aus Methanol, F. 190° (Zers.); Ausbeute 37%; Absorptionsspektrum bei 6050 Å; Inflexion bei 5375 Å u. bei 5700 Å; sensibilisiert sehr schwach bis 6600 Å (Maximum bei 6200 Å), vermindert die Empfindlichkeit für Blau. — [4-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthyl- Δ^2 -thiazolin)]-[γ,β' -dimethin-2'-(3'-äthylbenzthiazol)]-trimethincyanindijodid. (IX), $C_{30}H_{33}N_3J_2S_2$, analog vorst. Verb. mit 2-Methylbenzthiazoläthyljodid in sd. Pyridin, goldgelbe Kristalle aus Methanol, F. 242° (Zers.); Ausbeute 35%; Absorptionsmaximum bei 6555 Å; Inflexion bei 6150 Å; wirkt desensibilisierend. — [4-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-[γ,β' -dimethin-2'-(3'-äthyl- Δ^2 -thiazolin)]-trimethincyanindiperchlorat (X), $C_{30}H_{33}O_8N_3Cl_2S_2$, aus [2-(3-Äthyl- Δ^2 -thiazolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]- γ -anilomethyltrimethincyaniniodid (1 Mol) u. Lepidinäthyljodid (3 Mol) bei Ggw. von Na-Acetat in Acetanhydrid u. nachfolgendem Behandeln des entstandenen Jodids mit heißer wss. $NaClO_4$ -Lsg., bronzeglänzende Kristalle aus Methanol, F. 145—155° (Zers.); Ausbeute 20%; Absorptionsmaximum bei 5990 Å, sensibilisiert schwach bis 7000 Å; vermindert die n. Empfindlichkeit für Blau. — [2-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-[γ,β' -dimethin-4'-(1'-äthylchinolin)]-trimethincyanindijodid, $C_{36}H_{35}N_3J_2S$, beim Erhitzen von [4-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]- γ -anilomethyltrimethincyaniniodid mit Chinaldinäthyljodid oder von [2-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]- γ -anilomethyltrimethincyaniniodid u. Lepidinäthyljodid u. Na-Acetat in Acetanhydrid auf 140—150°, bräunlich-bronzefarbenes Kristallpulver aus Methanol, F. 253° (Zers.); Ausbeute 38% bzw. 46%; Absorptionsmaximum bei 6730 Å; Inflexion bei ca. 6200 Å; zeigt schwache sensibilisierende u. starke desensibilisierende Wirkung. — [2-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-[γ,β' -dimethin-2'-(3'-äthylbenzselenaol)]-trimethincyanindijodid, $C_{34}H_{33}N_3J_2S_2Se$, beim Erhitzen von [2-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]- γ -anilomethyltrimethincyaniniodid mit 2-Methylbenzselenaoläthyljodid u. Na-Acetat in Acetanhydrid auf 73—80°, grüne Kristalle aus Methanol, F. ca. 234° (Zers.); Ausbeute 28%; Absorptionsmaximum bei 6260 Å; Inflexion bei 5700 Å; wirkt desensibilisierend. Dieselbe Verb. entsteht auch aus [2-(3-Äthylbenzthiazol)]-[2-(3-äthylbenzselenaol)]- α -anilomethyltrimethincyaniniodid u. Chinaldinäthyljodid in Pyridin; Ausbeute 19%. — [4-(1-Äthylchinolin)]-[2-(4-methyl-3-äthylthiazol)]-trimethincyaniniodid, $C_{20}H_{23}N_2JS$, aus 4-Methyl-2- β -acetanilidovinylthiazoläthyljodid (1 Mol) u. Lepidinäthyljodid (1 Mol) bei Ggw. von Triäthylamin (2,2 Mol) in absol. A. unter Eiskühlung, dunkelblaue Kristalle aus Methanol, sintert bei 186° u. schm. bei 253° (Zers.); Ausbeute 72%; Absorptionsmaximum bei 6295 Å; sensibilisiert von 5900—7100 Å. — [2-(1-Äthylchinolin)]-[2-(4-methyl-3-äthylthiazol)]-trimethincyaniniodid, $C_{20}H_{23}N_2JS$, analog vorst. Verb., goldgrüne Kristalle aus Methanol, F. 260° (Zers.); Ausbeute 32%; Absorptionsmaxima bei 5900 Å u. bei 5586 Å; sensibilisiert bis 6900 Å (Maxima bei 5250 Å, 5650 Å u. 6200 Å). — [2-(3-Äthyl- Δ^2 -thiazolin)]-[2-(4-methyl-3-äthylthiazol)]-trimethincyaniniodid, $C_{14}H_{21}N_2JS_2$, analog vorst. Verb., braune Kristalle aus Methanol, F. 213° (Zers.); Ausbeute 10%; Absorptionsmaximum bei 4995 Å; sensibilisiert bis 5600 Å (Maximum bei 5250 Å). — [2-(4-Methyl-3-äthylthiazol)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-trimethincyaniniodid, $C_{18}H_{21}N_2JS_2$, analog vorst. Verb., dunkelpurpurrote Kristalle aus Methanol, F. 262° (Zers.); Ausbeute 75%; Absorptionsmaximum bei 5471 Å; sensibilisiert bis 6400 Å (Maxima bei 5220 Å u. 5700 Å). — [2-(3-Äthyl- Δ^2 -thiazolin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-trimethincyaniniodid, $C_{17}H_{21}N_2JS_2$, aus 2- β -Acetanilidovinyl- Δ^2 -thiazolinäthyljodid (1 Mol) u. 2-Methylbenzthiazoläthyljodid (1 Mol) bei Ggw. von Triäthylamin in absol. A. unter Eiskühlung, orangefarbene Kristalle aus Methanol, F. 237° (Zers.); Ausbeute 22%; Absorptionsmaximum bei 5020 Å; sensibilisiert bis 5700 Å (Maximum bei 5300 Å). — [4-(1-Äthylchinolin)]-[2-(3-äthyl- Δ^2 -thiazolin)]-trimethincyaniniodid, $C_{18}H_{23}N_2JS$, analog vorst. Verb., dunkelviolettschimmernde Kristalle aus Methanol, F. 228° (Zers.); Ausbeute 72%; Absorptionsmaximum bei 5765 Å; sensibilisiert von 5000—6400 Å (Maximum

bei 6050 Å). — [2-(4-Methyl-3-äthylthiazol)]-[2-(3-äthylbenzselenaol)]-trimethincyanin-jodid, C₁₁H₂₁N₂JSSe, aus 2-β-Acetanilidovinylbenzselenaoläthyljodid (1 Mol) u. 2,4-Dimethylthiazoläthyljodid (1 Mol) bei Ggw. von K₂CO₃ in absol. A. unter Eiskühlung, dunkelviolettblaue Kristalle aus Methanol, F. 257° (Zers.); Ausbeute 39%; Absorptionsspektrum bei 5510 Å; sensibilisiert einheitlich von 5000–6000 Å u. darüber hinaus bis 6400 Å. — [2-(1.3.3-Trimethylindolenin)]-[2-(3-äthylbenzthiazol)]-trimethincyaninjodid, C₂₃H₂₅N₂JS, beim Kochen von 2-β-Acetanilidovinylbenzthiazoläthyljodid (1 Mol) mit 2.3.3-Trimethylindoleninmethyljodid (1 Mol) bei Ggw. von Na-Acetat in Acetanhydrid, dunkelstahlblaue Kristalle aus Methanol, F. ca. 185–188°; Ausbeute 40%; Absorptionsmaximum bei 5430 Å; sensibilisiert bis 6400 Å (Maxima bei 5400 u. 5950 Å). — [2-(1.3.3-Trimethylindolenin)]-[2-(3-äthylbenzselenaol)]-trimethincyaninperchlorat, C₂₃H₂₅O₄N₂ClSe, beim Kochen von 3-Äthyl-2-aniloäthylidenbenzselenaolzin (1 Mol) mit 2.3.3-Trimethylindoleninmethyljodid (1 Mol) bei Ggw. von Na-Acetat in Acetanhydrid u. Behandeln des Reaktionsgemisches mit wss. NaClO₄-Lsg., blaugraue, metallglänzende Kristalle aus Methanol, F. 170° (Zers.); Ausbeute 82%; Absorptionsmaximum bei 5500 Å, vermindert die Empfindlichkeit für Blau; sensibilisiert bis 6100 Å (Maximum bei 5750 Å). (J. chem. Soc. [London] 1948. 1872–87. Nov.)

HILLGER. 3142

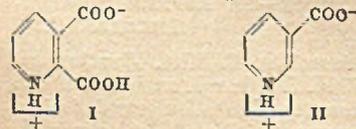
William E. Parham und E. L. Anderson, *Das Schützen von Oxygruppen*. Freie Oxygruppen in Phenolen können für weitere Rkk. durch Umsetzen mit Dihydroxyran (I) geschützt werden. Dabei bilden sich in guten Ausbeuten Acetale (II), die z. B. mit n-Butyl-Li metalliert werden können. Nach Carbonisieren der metallorgan. Verb. können durch Säurehydrolyse die betreffenden Oxy-carbonsäuren gewonnen werden. In analoger Weise lassen sich aliph. Oxyverb. mit I zu Acetalen umsetzen.



Versuche (Ausbeuten in Klammern): Folgende Acetale werden durch 3std. Stehenlassen von äquimol. Mengen Dihydroxyran (I) u. Oxyverb. in Ggw. von wenigen Tropfen HCl, Zugabe von Ae., Neutralisieren u. Dest. erhalten: 2[γ-Chlor-n-propoxy]-tetrahydroxyran, Kp.₁₄ 103°, n_D²⁰ 1,4515 (78%). — 2[γ-Alkoxy-n-propoxy]-tetrahydroxyran, aus vorst. durch 3std. Kochen mit alkoh. KOH-Lsg., Kp.₁₀ 93°, n_D²⁰ 1,4364 (60%); gibt bei Hydrolyse mit 2nHCl Trimethylenglykolmonoäthyläther, Kp.₇₄₀ 156–164°, n_D²⁰ 1,4225. — 2-[β-Bromäthoxy]-tetrahydroxyran, Kp.₁₄ 94°, n_D²⁰ 1,4810 (82%). — 2-[ε-Oxy-pentamethylenoxy]-tetrahydroxyran, Kp.₃ 120°, n_D²⁰ 1,4599 (39%). — α,ε-Bis-[tetrahydroxyranyl-(2)-oxy]-pentan, Kp.₂ 149°, n_D²⁰ 1,4638 (20%). — Brenzcatechin-bis-[tetrahydroxyranyl-(2)]-äther (III), Kp._{0.65} 170°, n_D²⁰ 1,5238 (55%). — Brenzcatechinmono-[tetrahydroxyranyl-(2)]-äther, Kp.₃ 120°, n_D²⁰ 1,5369 (30%). — Resorcin-bis-[tetrahydroxyranyl-(2)]-äther (IV), Kp.₄ 197°, F. 73–76°, aus A., F. 153,40 (86%). — Hydrochinon-bis-[tetrahydroxyranyl-(2)]-äther (V), Kristalle aus A., F. 125 bis 127° (54%). — Phenyl-[tetrahydroxyranyl-(2)]-äther (VI), Kp.₄ 103°, n_D²⁰ 1,5228 (77%). — p-Bromphenyl-[tetrahydroxyranyl-(2)]-äther, Kp._{0.26} 109°, F. 57–57,5° (aus A., 83%). — Folgende Oxybenzoesäuren wurden aus den Tetrahydroxyranyläthern durch Metallieren mit n-Butyl-Li in Ae. u. nachfolgendes Carbonisieren erhalten: 2,3-Dioxybenzoesäure, aus III, Kristalle aus W., F. 200–202° (48%); Diacetal, F. 147–148°; Methyl ester, F. 77–78°; Äthylester, C₉H₁₀O₄, F. 130,5°; — 2,6-Dioxybenzoesäure, aus IV, nach Sublimieren Kristalle, F. 163–164° (60%); Methyl ester, F. 68–69°; — 2,5-Dioxybenzoesäure, aus V neben nachst., Kristalle aus W., F. 197–198° (48%); Diacetal, F. 117–118°; Methyl ester, F. 86–87°. — 2,5-Dioxyphthalsäure, aus V neben vorst., F. 335–339° (Zers.) (5%); Dimethylester, F. 129–130°; — Salicylsäure, aus VI, F. u. Misch-F. 155–156° (52%). (J. Amer. chem. Soc. 70. 4187–89. Dez. 1948. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.)

K. FABER. 3211

Alexander Lecco und Borivoje Bastić, *Beitrag zur Kenntnis der Chinolinsäure*. Während α-Picolin-, Chinaldin- u. Isochinaldinsäure in Ggw. eines Aldehyds oder Ketons unter Bldg. der entsprechenden Carbinole bzw. Ketone decarboxyliert werden (analog der Cyanhydrin-Rk., vgl. ASHWORT, DAFFERN u. HAMMICK, C. 1939. II. 1868), gelingt dies bei Chinolinsäure nicht. Vff. schließen daraus, daß die Cyanidstruktur in diesem Falle durch die Carboxylgruppe in β-Stellung gestört wird, indem diese den bas. tert. N neutralisiert wie in I angegeben. Dementsprechend müßte auch für Nicotinsäure die Struktur II angenommen werden. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber.



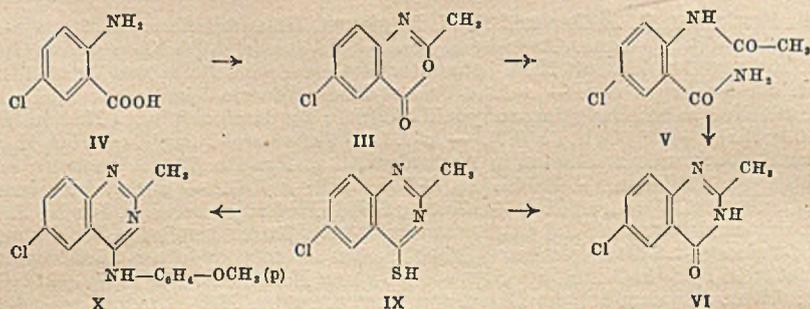
chem. Ges. Belgrad] 13. 203—08. 1948. Belgrad, Univ., Techn. Fak., Chem.-Techn. Inst.) R. K. MÜLLER. 3231.

A. F. Damanski und K. D. Kostić, *Schwefelverbindungen des Toluols, Xylole, Naphthalins, Anthracens und Phenanthrens vom Typ des Thianthrens*. Durch Umsetzung der Ausgangsstoffe mit S₂Cl₂ in Ggw. von Al u. HCl („AlCl₃ in statu nascendi“) werden Verb. vom Thianthrentyp nach folgendem Schema erhalten: 2 C₆H₅CH₃ + 2 S₂Cl₂ $\xrightarrow{\text{AlCl}_3}$ 2 CH₃C₆H₄-S-S-Cl + 2 HCl; 2 CH₃C₆H₄-S-S-Cl → CH₃C₆H₄S-SC₆H₄CH₃ + SCl₂ + S; S + CH₃C₆H₄S-SC₆H₄CH₃ $\xrightarrow{\text{AlCl}_3}$ CH₃C₆H₃ $\left\langle \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \right\rangle$ C₆H₄CH₃ + H₂S. — Aus Toluol entsteht 2.6-Dimethylthianthren, Kp.₁₋₃ 180—186°, F. 122,8°; aus Xylol 2.3.6.7-Tetramethylthianthren, Kp.₁₋₃ 197—202°, F. 125—128°, aus Naphthalin Naphthalenthianthren (Kp. u. F. nicht angegeben); aus Phenanthren Phenanthrenthianthren, aus Anthracen Anthracenthianthren. Als weitere Katalysatoren werden CaCl₂, Sn, Sb, As, Sb₂S₃ genannt. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 12. 243—57. 1947.) R. K. MÜLLER. 3262

A. F. Damanski und K. D. Kostić, *Synthese von Schwefelderivaten des Benzols, Toluols und m-Xylole vom Typ des Thianthrens mit Arsen, Antimon, Zinn und Wismut als Katalysatoren*. (Vorl. Mitt.; vgl. vorst. Ref.) Bei Verwendung anderer Katalysatoren statt AlCl₃ ist die Reaktionstemp. dem Katalysator u. dem Ausgangsstoff anzupassen; so arbeiten Vff. bei Anwendung von Sn (+HCl) mit Bzl. bei 83°, mit Toluol bei 59° mit m-Xylol bei 18°; bei Bi sind die Tempp. 85 bzw. 80 bzw. 47°. Die Katalysatormenge beeinflusst den Reaktionsverlauf u. die Struktur des Reaktionsproduktes. Es werden weder krist. Verb. noch solche mit bestimmtem F. erhalten. Durch Aneinanderreihung mehrerer Bzl.-Moll. mit doppelter S-Brücke werden in einigen Fällen hochmol. Verb. mit z. B. 45,7% S gebildet. Die Konsistenz der Prodd. ist teils die viscoser Öle, teils die des Vaseline. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 13. 209—10. 1948. Belgrad, Pharmazent. Fak., Inst. für organ. Chem.) R. K. MÜLLER. 3262

M. Prigot und C. B. Pollard, *Derivate des Piperazins*. 22. Mitt. *Verwendung von Piperaziniumsalzen zur Identifikation von organischen Säuren*. (21., vgl. KITCHEN, C. 1947. 1576.) Die von POLLARD u. ADELSON (J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 150) u. POLLARD, ADELSON u. BAIN (J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 1759) beschriebene Darst. von Piperaziniumsalzen von organ. Säuren wurde verbessert u. die Piperaziniumsalze folgender organ. Säuren dargestellt: o-Benzoylbenzoesäure, F. 186,2—186,6° (alle FF. kor.); Ausbeute (stets nach dem F. angegeben) 78%. — o-Brombenzoesäure, F. 227—230° (Zers.); 90%. — m-Brombenzoesäure, F. 169—171°; 74%. — p-Brombenzoesäure, F. 224—226°; 49%. — α-Brompropionsäure, F. 195° (Zers.); 73%. — Dichloressigsäure, F. 181° (Zers.); 62%. — Caprinsäure, F. 92,5—93,5°; 49%. — Caprylsäure, F. 97,5—98,0°; 32%. — o-Chlorbenzoesäure, F. 217—218° (Zers.); 81%. — p-Chlorbenzoesäure, F. 219—220° (Zers.); 67%. — trans-Zimtsäure, F. 206° (Zers.); 92%. — Citronensäure, F. 141—142,0; 100%. — Äthoxyessigsäure, F. 120—121°; 73%. — p-Äthoxybenzoesäure, F. 176,2—177,0 (Zers.); 76%. — Fumarsäure, F. 240° (Zers.); 98%. — α-Furancarbonsäure, F. 234—236° (Zers.); 94%. — Gallussäure, F. 209,0 bis 209,7° (Zers.). — Hippursäure, F. 182—184° (Zers.); 82%. — Laurinsäure, F. 92,0 bis 92,6°; 77%. — Maleinsäure, F. 148°; 92%. — Methoxyessigsäure, F. 155,7—176,4°; 80%. — o-Methoxybenzoesäure, F. 190,4—191,4°; 92%. — m-Methoxybenzoesäure F. 136,9—138,5° (Zers.); 89%. — α-Naphthoesäure, F. 131,5—139,0° (Zers.); 48%. — β-Naphthoesäure, F. 194,0—195,0 (Zers.); 89%. — p-Nitrozimtsäure, F. 247,9—248,7° (Zers.); 90%. — p-Nitrophenylessigsäure, F. 205,5—205,9° (Zers.); 96%. — 4-Nitro-phthalsäure, F. 201,5—204,5° (Zers.); 96%. — Pelargonsäure, F. 95,1—96,2°; 60%. — Phenoxyessigsäure, F. 183,7—184,2° (Zers.); 84%. — Phthalsäure, F. 187—188°; 91%. — Isophthalsäure, F. 251,7—252,2° (Zers.). — Terephthalsäure, F. 350° (Zers.); 52%. — d-Weinsäure, F. 248—254°; 86%. — Mesoweinsäure, F. 140—141°; 87%. — p-Tolylsäure, F. 203,0—203,3°; 79%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2758—59. Aug. 1948. Gainesville, Fla.) HILLGER. 3272

Arthur J. Tomisek und Bert E. Christensen, *Chinazoline*. 6. Mitt. *Synthese gewisser 4-substituierter 2-Methylchinazolone*. (5. vgl. C. 1949. I. 199; vgl. auch LEONHARD u. CURTIN, C. 1946. I. 48.) Nach folgendem Schema konnten N-substituierte 4-Amino-2-methylchinazolone dargestellt werden. Die Nitrierung von 2.4-Dimethylchinazolin (I) lieferte 2-Methyl-6-nitrochinazolone-(4) (II), das aber mit P₂S₅ nicht in das entsprechende 4-Mercaptochinazolin übergeführt werden konnte.



Versuche: 6-Chlor-2-methyl-3,4-benzoxazin (III), $C_9H_8O_2NCl$, aus 5-Chlor-anthranilsäure (IV) in sd. Essigsäureanhydrid, Platten, F. 124–125°. — *N*-Acetyl-5-chloranthranilsäureamid (V), $C_{10}H_9O_2N_2Cl$, aus III mit wss. NH_3 bei Zimmertemp., aus A. Kristalle, F. 183°. — 6-Chlor-2-methylchinazolon-(4) (VI), $C_9H_7ON_2Cl$, aus V durch Erwärmen mit 10%ig. NaOH, Fällen der *N*-Acetyl-5-chloranthranilsäure, $C_9H_8O_3NCl$, F. 204°, bei pH 8 u. Fällen mit Säure, aus verd. Essigsäure, F. 287°; Ausbeute 37%, berechnet auf IV. — 2-Methyl-4-mercaptochinazolin (VII), $C_9H_8N_2S$, aus 2-Methylchinazolon-(4) (VIII) u. P_2S_5 in sd. Xylol u. Extrahieren mit 10%ig. NaOH, aus wss. A. gelbe Nadeln, F. 217–219°; Ausbeute 49%. — 6-Chlor-2-methyl-4-mercaptochinazolin (IX), $C_9H_7N_2ClS$, analog aus VI, aus wss. A. u. verd. Essigsäure gelbe Nadeln, F. 276 bis 278° (Zers.). — 4-[β -Oxäthylamino]-2-methylchinazolin, $C_{11}H_{13}ON_3$, aus VII u. Äthanolamin bei 80° (7 Stdn.), aus W. gelbe Prismen, schm. bei 164–166°, erstarrt zu Nadeln u. schm. erneut unter Sublimation bei 174,5–176°. — 6-Chlor-4-[*p*-methoxyanilino]-2-methylchinazolin (X), $C_{16}H_{15}ON_3Cl$, aus IX u. *p*-Anisidin bei 190°; Hydrochlorid, $C_{16}H_{15}ON_3Cl_2$, aus verd. HCl, F. 321° (Zers.). — II, $C_9H_7O_3N_3$, aus I in konz. H_2SO_4 mit HNO_3 (D. 1,5) bei 75°, nach dem Ausgießen auf Eis u. Neutralisieren Nadeln, aus Eisessig u. Pyridin, F. 302–304° (Zers.). II auch aus VIII in analoger Weise, F. 298–300° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 2423–25. Juli 1948. Corvallis, Oreg., State Coll., Dep. of Chem.)

GOLD. 3272

W. T. Haskins, Raymond M. Hann und C. S. Hudson, 4-Benzyl-2,3-isopropyliden-*D*-mannosan- $\langle 1.5 \rangle$ - β - $\langle 1.6 \rangle$ und 2-Benzyl-3,4-isopropyliden-*D*-galaktosan- $\langle 1.5 \rangle$ - β - $\langle 1.6 \rangle$. 4-Benzyl-2,3-isopropyliden-*D*-mannosan- $\langle 1.5 \rangle$ - β - $\langle 1.6 \rangle$, $C_{16}H_{20}O_5$, aus 2,3-Isopropyliden-*D*-mannosan- $\langle 1.5 \rangle$ - β - $\langle 1.6 \rangle$ über die Na-Verb. in fl. NH_3 u. Umsetzung derselben mit Benzylchlorid. Aus A. große längliche Platten, F. 99–100°, $[\alpha]_D^{20}$ –13,0° (Chlf.; c 0,83). — 2-Benzyl-3,4-isopropyliden-*D*-galaktosan- $\langle 1.5 \rangle$ - β - $\langle 1.6 \rangle$, $C_{16}H_{20}O_6$, analog wie vorst. Verb.; aus A. Nadeln, F. 84–85°, $[\alpha]_D^{20}$ –81,9° (Chlf.; c 0,85). (J. Amer. chem. Soc. 70. 1290. März 1948. Bethesda, Md., National Inst. of Health.)

ORLE. 3400

E. Hardegger, R. M. Montavon und O. Jucker, Ditosylierung der Glucose. (Vgl. C. 1946. I. 480.) Glucose läßt sich durch Umsetzung mit 2 Mol. Tosylchlorid in Pyridin, mit anschließender Acetylierung zu 20% in α -1,3,4-Triacetyl-2,6-ditosylglucose (I), $C_{28}H_{30}O_{13}S_2$, überführen; aus Methylenechlorid + Methanol, F. 175–176°, $[\alpha]_D + 103^\circ$ (Chlf.; c 1,3). — Als Nebenprod. entstanden: β -1,3,4-Triacetyl-2,6-ditosylglucose (II), F. 156,5°; $[\alpha]_D + 32^\circ$ (Chlf.; c 1,1) (Trennung von I durch Umkryst. aus $CH_2Cl_2 + CH_3OH$) u. β -1,2,3,4-Tetraacetyl-6-tosylglucose, die aus der Methanol-Lsg. des rohen Reaktionsprod. zuerst auskristallisiert. — α -Acetobromglucose-2,6-ditosylat, $C_{24}H_{27}O_{11}S_2Br$, aus I oder II mit HBr + Eisessig 16 Stdn. bei ~20°; aus absol. Ae., dann aus Chlf. + Ae. viereckige Plättchen, F. 143°; $[\alpha]_D + 155^\circ$ bis $\pm 10^\circ$ (Chlf.; c 1). — 3,4-Diacetyl-2,6-ditosyl- β -methylglucosid, $C_{25}H_{30}O_{12}S_2$, aus vorst. Verb. in absol. CH_3OH mit Ag_2O 2 Tage bei 20° geschüttelt, dann 10 Min. gekocht; aus Methanol Plättchen, F. 170–171°, $[\alpha]_D + 19^\circ$ (Chlf.; c 1,4). — 3,4-Diacetyl-2-tosyl- β -methylglucosid-6-jodhydrin, $C_{18}H_{23}O_9SJ$, aus vorst. Verb. mit NaJ in sd. Acetanhydrid (5 Min.); aus Methanol, F. 178°; $[\alpha]_D + 20^\circ$ (Chlf.; c 0,8). — 3,4,6-Triacetyl-2-tosyl- β -methylglucosid (III), $C_{20}H_{26}O_{11}S$, aus vorst. Verb. mit Ag-Acetat in sd. Acetanhydrid; aus A. Nadeln, F. 155 bis 156°; $[\alpha]_D + 3^\circ$ (Chlf.; c 0,7). — β -1,3,4,6-Tetraacetyl-2-tosylglucose, $C_{21}H_{26}O_{12}S$, aus β -1,3,4,6-Tetraacetylglucose mit Tosylchlorid in Pyridin; aus A. Nadeln, F. 159 bis 160°; $[\alpha]_D + 21^\circ$ (Chlf.; c 0,82). — α -Acetobromglucose-2-tosylat, $C_{18}H_{23}O_{10}BrS$, aus vorst. Verb. mit HBr + Eisessig 2 Stdn. bei 20°; aus Chlf. mit Ae. Kristalle, F. 113 bis 114°; $[\alpha]_D + 170^\circ$ (Chlf.; c 1,2); gab mit CH_3OH u. Ag_2O III. (Helv. chim. Acta 31. 1863–67. 15/10. 1948. Zürich, ETH.)

ORLE. 3400

E. Hardegger, O. Jucker und R. M. Montavon, *Umwandlungsprodukte von α -1.3.4-Triacetyl-2.6-ditosylglucose*. Ausgehend von α -1.3.4-Triacetyl-2.6-ditosylglucose (I) (vgl. vorst. Ref.) stellen Vff. mit Hilfe bekannter Methoden eine Reihe von Umwandlungsprodd. der d-Glucose dar. — α -1.3.4-Triacetyl-2-tosylglucose-6-jodhydrin, $C_{19}H_{23}O_{10}JS$, aus I mit NaJ in sd. Essigsäureanhydrid (5 Min.); aus Methanol lange Nadeln, F. 126 bis 128°; $[\alpha]_D + 92^\circ$ (Chlf.; c 0,7). — α -1.3.4.6-Tetraacetyl-2-tosylglucose, $C_{21}H_{26}O_{12}S$, aus vorst. Verb. mit Ag-Acetat in Acetanhydrid u. Pyridin (5 Min. kochen); aus A. Rosetten von Prismen, F. 127°; $[\alpha]_D + 75^\circ$ (Chlf.; c 1,4). — α -Acetobromglucose-2-tosylat, aus vorst. Verb. mit HBr + Eisessig 6 Stdn. bei 20°, aus Ac. Kristalle, F. 113°, ident. mit der früher aus β -1.3.4.6-Tetraacetyl-2-tosylglucose bereiteten Verbindung. — β -1.3.4-Triacetyl-2.6-ditosylglucose, $C_{26}H_{30}O_{13}S_2$, aus Acetobromglucose-2.6-ditosylat mit Ag-Acetat in Pyridin 2 Min. bei 50°, aus A. kurze Nadeln, F. 158°, $[\alpha]_D + 31^\circ$ (Chlf.; c 1,1); ident. mit dem bei der Darst. von I entstehenden Nebenprodukt. — β -1.3.4-Triacetyl-2-tosylglucose-6-jodhydrin, $C_{19}H_{23}O_{10}JS$, aus vorst. Verb. mit NaJ in Acetanhydrid; aus Methanol Kristalle, F. 187°, $[\alpha]_D + 21^\circ$ (Chlf.; c 1). — β -1.3.4.6-Tetraacetyl-2-tosylglucose, $C_{21}H_{26}O_{12}S$, aus vorst. Verb. mit Ag-Acetat in Acetanhydrid + Pyridin 5 Min. bei 100°, aus Methanol, F. 153°; $[\alpha]_D + 20^\circ$ (Chlf.; c 0,8); ident. mit der durch Tosylierung von β -1.3.4.6-Tetraacetylglucose bereiteten Verbindung. — 2-Tosyl-3.6-anhydro- β -methylglucosid, $C_{14}H_{18}O_7S$, aus 3.4-Diacetyl-2.6-ditosyl- β -methylglucosid in sd. Aceton durch langsames Zutropfen von nNaOH, aus A., F. 142–143°; $[\alpha]_D - 19^\circ$ (Chlf.; c 1,1). — 2.4-Ditosyl-3.6-anhydro- β -methylglucosid, $C_{21}H_{24}O_9S_2$, durch Tosylierung von vorst. Verb.; aus A. viereckige Blättchen, F. 110°; $[\alpha]_D - 20^\circ$ (Chlf.; c = 0,9); ident. mit dem Tosylierungsprod. aus 3.6-Anhydro- β -methylglucopyranosid. — α -Acetobromglucose-2-tosylat-6-jodhydrin, $C_{17}H_{20}O_8BrJS$, aus 1.3.4-Triacetyl-2-tosylglucose-6-jodhydrin mit HBr-Eisessig 5 Stdn. bei 0°, dann 2 Stdn. bei 20°; aus Eisessig, F. 143°; $[\alpha]_D + 154^\circ$ (Chlf.; c 0,8). (Helv. chim. Acta 31. 2247–51. 1/12. 1948. Zürich, ETH.)

OHLE. 3400

Léo Marion und Jacques Ouellet, *Papilionacenen-Alkaloide*. 3. Mitt. *Identität von Rhombinin und Monolupin mit Anagyrin*. (2. vgl. C. 1948. II. 1304.) *Rhombinin* (I) (vgl. MANSKE u. MARION, Canad. J. Res. Sect. B 21. [1943.] 144; MARION, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 759), für das jetzt die Zus. $C_{15}H_{20}ON_2$ ermittelt wird, u. *Monolupin* (II) (vgl. COUCH, J. Amer. chem. Soc. 58. [1936.] 686) erweisen sich durch Vgl. der Salze u. der Infrarotspektren als ident. mit *Anagyrin* (III). III-Perchlorat u. III-Chloroplatinat schm. höher, als früher angegeben. *Hydrorhombinin* (vgl. MARION, l. c.) ist ident. mit *l-Lupinin*.

Versuche: I, Kp._{0,3} 165–168°, $[\alpha]_D - 157^\circ$ (A.); *Perchlorat*, $C_{15}H_{20}ON_2 \cdot HClO_4$, F. 315° (Zers.); *Pikrat*, $C_{15}H_{20}ON_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, F. 253° (Zers.); *Dihydrochlorid*, $C_{15}H_{20}ON_2 \cdot 2HCl \cdot 2,5H_2O$, F. 120°, 265° u. 284° (unter HCl-Abspaltung); *Monohydrochlorid*, $C_{15}H_{20}ON_2 \cdot HCl \cdot H_2O$, F. 286°; *Chloroplatinat*, F. 278° (Zers.); *Jodmethylat*, $C_{15}H_{20}ON_2 \cdot CH_3J$, F. 257°; *Dibromrhombinin* (*Rhombinindibromid*), $C_{15}H_{20}ON_2Br_2$, F. 202,5–203°. — *l-Lupinin*, aus I durch Hydrierung mit RANEY-Ni in W. bei 105°/400 lbs., Kp._{0,08} 120–130°; *Perchlorat*, F. 213°, $[\alpha]_D - 40,3^\circ$ (W.), liefert mit äquival. Menge d-Lupaninperchlorat *d,l-Lupaninperchlorat*, F. 249°; *Dihydrochlorid*, $C_{15}H_{24}ON_2 \cdot 2HCl \cdot H_2O$, F. 216°; *Monohydrochlorid*, $C_{15}H_{24}ON_2 \cdot HCl \cdot 0,5H_2O$, F. 263°; *Thiocyanat*, F. 143° u. 184,5°, $[\alpha]_D - 55,7^\circ$ (W.); *Jodmethylat*, $C_{15}H_{24}ON_2 \cdot CH_3J$, F. 274°. — *d-Sparteïn*, aus I durch Hydrierung mit RANEY-Ni in W. bei 100°/750 lbs.; *Dipikrat*, F. 208°. — II-*Perchlorat*, $C_{15}H_{20}ON_2 \cdot HClO_4$, F. 315°; *Pikrat*, F. 252°; *Monohydrochlorid*, F. 285°; *Dihydrochlorid*, F. 116°, 256° u. 285°. — III, $[\alpha]_D - 165,5^\circ$; *Perchlorat*, F. 315°; *Pikrat*, F. 253°; *Monohydrochlorid*, F. 285°; *Dihydrochlorid*, F. 120°, 260° u. 284°; *Chloroplatinat*, F. 280°; *Dibromid*, F. 199°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3076–78. Sept. 1948. Ottawa, Canada, Nat. Res. Council, Div. of Chem., u. Montreal, Univ., Inst. de Chimie.)

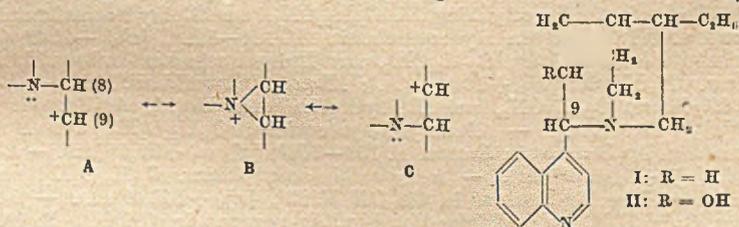
BOHR. 3500

Paul Rabe, *Einwirkung von Phosphorbromid auf China-Alkaloide; Umwandlung von China-Alkaloiden in hetero-China-Alkaloide; Erweiterung des Chinuclidin-Ringes und ihre Umkehrung*. (34. Mitt. über Chinaalkaloide. 33. vgl. C. 1941. II. 2089.) (Unter Mitarbeit von Wilhelm Hochstätter, Franz Cohaus, Kurt-Christian Scheel, Karl Dussel, Herbert Häubler, Hans Walther, Renate Teske-Guttmann u. Liselotte Cauer-Wilhelm.) Hydrocinchonin liefert mit Phosphorbromid ($PBr_3 + PBr_5$) Hydrocinchoninbromid (13,4%), Epihydrocinchoninbromid (37,1%), Hydrocinchen (14,2%) u. hetero(h)-Hydrocinchoninbromid (2,4%), während aus Epihydrocinchonin nur Hydrocinchoninbromid u. Epihydrocinchoninbromid, aber kein h-Bromid erhalten werden. Die Umsetzung von Hydrocinchonidin mit Phosphorbromid führt analog zu Hydrocinchonidinbromid, Epihydrocinchonidinbromid, Hydrocinchen u. h-Hydrocin-

chonidinbromid, die von Epihydrocinchonidin nur zu Hydrocinchonidinbromid u. Epihydrocinchoninbromid. Nach der Regel, daß bei Hydraminen mit 2 asymm. C-

Atomen in der Gruppe $\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ | \quad | \\ \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CHOH} \text{---} \text{C} \end{array}$ die enantiostereomeren Formen schwä-

cher bas. sind als die diastereomeren, kommen dem Hydrocinchonin-, Epihydrocinchonin-, Hydrocinchonidin- u. Epihydrocinchonidinbromid in der angegebenen Reihenfolge an C₈ u. C₉ die Konfigurationen (+ +), (+ -), (- -), (- +) zu. Die Konfiguration des Epihydrocinchoninbromids kann auch daraus abgeleitet werden, daß es bei der Umesterung, die nach PHILIPPS unter WALDENSCHER Umkehrung erfolgt, Benzoylhydrocinchonin liefert. — Die h-Bromide (h-Hydrocinchoninbromid, h-Hydrocinchonidinbromid) lassen sich durch katalyt. Hydrierung in h-Desoxyverb. (h-Desoxyhydrocinchonin, h-Desoxyhydrocinchonidin) überführen (vgl. RABE, HÄUSZLER u. HOCHSTÄTTER, C. 1935. I. 1555). Diese gegen Lackmus neutralen Verb. verdanken ihre gegenüber den „n.“ Desoxyverb. verminderte Basizität offenbar einer geringeren Entfernung des N-Atoms vom acidifizierenden Chinolinrest. Ihre hieraus zu folgernde Konst. I als 9-[Chinoly-(4')]-3-äthylhomochinuclidine wird durch die Synth. des h-Desoxyhydrocinchonins bewiesen: Hydrocinchotoxin liefert bei der Hydrierung die beiden Hydrocinchotoxole, deren Hydrobromide durch Phosphorbromid in die 9-Bromhydrocinchotoxane übergeführt werden; durch Cyclisierung erhält man aus diesen h-Desoxyhydrocinchonin neben einem Iso-h-desoxyhydrocinchonin. h-Hydrocinchonin, welches durch Hydrolyse von h-Hydrocinchoninbromid entsteht u. durch Phosphorbromid in dieses umgewandelt wird, ist eine neutrale, alkalilösl., gegen starke Säuren beständige Verbindung. Die ihm früher zugeschriebene 1.1-Hydramin-Struktur kann daher nicht zutreffen, vielmehr ist es als 1.2-Hydramin (9-[Chinoly-4']-3-äthyl-8-oxymochinuclidin, II) zu formulieren. Entsprechend seinem neutralen Charakter setzt es sich mit Benzoylchlorid erst beim Erhitzen unter Bldg. von Benzoyl-h-hydrocinchoninhydrobromid um. Im Gegensatz zu den Chinaalkaloiden erleidet es keine Toxin-spaltung. — Außer durch Umsetzung der Chinaalkaloide mit Phosphorbromid können h-Verb. durch Umesterung der p-Toluolsulfonsäureester der Chinaalkaloide mit K-Benzoat in Alkohol (RABE, HÄUSZLER u. HOCHSTÄTTER, l. c.) oder durch Umsetzung der Chinahalogenide mit organ. Ag-Salzen in Ggw. eines Alkohols dargestellt werden. So entsteht aus Epihydrocinchoninbromid u. Ag-Benzoat in CH₃OH h-Hydrocinchoninmethyläther I (dieser wird auch aus h-Hydrocinchoninbromid mit NaOCH₃ erhalten u. ist verschied. von dem aus Hydrocinchoninbromid u. Ag-Benzoat in CH₃OH entstehenden h-Hydrocinchoninmethyläther II). Analoge Aether sind früher (D. R. P. 623 694, C. 1936. I. 2776) aus den Epichloriden der Chinaalkaloide u. organ. Ag-Salzen in Ggw. verschied. Alkohole dargestellt u. als „Aether der Chinaalkaloide“ bezeichnet worden. In Ggw. von Aceton an Stelle von Alkohol liefert Epihydrocinchoninbromid hingegen Benzoylhydrocinchonin. h-Hydrocinchonidinmethyläther kann aus h-Hydrocinchonidinbromid u. Phthalimidsilber in CH₃OH erhalten werden. In der h-Hydrochinin-Reihe ist h-Hydrochinin aus Epihydrochininbromid durch Umsetzung mit Ag-Benzoat in Aceton u. Verseifung der Benzoylverb. darstellbar, h-Hydrochininmethyläther aus Epihydrochininbromid u. Ag-Benzoat in CH₃OH. In der h-Chinin-Reihe kennt man außer dem natürlich vorkommenden h-Chinin (RABE, C. 1941. II. 2089) nur den h-Chininmethyläther, der aus Chininchlorid u. Ag-Benzoat in CH₃OH erhalten wird. — Die Ringerweiterung des Chinuclidinringes zum Homochinuclidinring ist um-



kehrbar: h-Hydrocinchoninbromid liefert mit Ag-Benzoat in Aceton neben h-Hydrocinchonin auch Hydrocinchonin. Bzgl. des Mechanismus der Ringerweiterung u. Ringerverengung ist anzunehmen, daß p-Toluolsulfonylhydrocinchonin in das Carbeniumion A, h-Hydrocinchoninbromid in C übergeht; A u. C sind über B ineinander umwandelbar u. liefern bei der Anlagerung eines Benzoations Benzoylhydrocinchonin bzw. h-Benzoylhydrocinchonin. Im Falle der Umsetzung von Hydrocinchonin mit

Phosphorbromid entsteht aus C durch Anlagerung eines Bromidions h-Hydrocinchoninbromid, aus A ohne oder mit Konfigurationsänderung Hydrocinchoninbromid oder Epiphydrocinchoninbromid.

Versuche: *Hydrocinchoninbromid*, C₁₉H₂₃N₂Br, Öl, [α]_D +41,7° (A.); *Dihydrat*, F. 61–62°, [α]_D +36° (A.); *Dinitrat*, C₁₉H₂₃N₂Br·2HNO₃, F. 187° (Zers.), [α]_D +19,4° (W.); *Monohydrobromid*, F. 190° (Zers.), [α]_D +43,7° (A.). — *Epiphydrocinchoninbromid*, C₁₉H₂₃N₂Br, F. 102°, [α]_D +75,9° (A.); *Monohydrobromid*, F. 200° (Zers.). — *Hydrocinchonidinbromid*, C₁₉H₂₃N₂Br, F. 160°, [α]_D +12,4° (A.); *Monohydrobromid*, F. 212°; *Dinitrat*, F. 183° (Zers.). — *Epiphydrocinchonidinbromid*, C₁₉H₂₃N₂Br, F. 154°, [α]_D -9,5° (A.); *Monohydrobromid*, F. 210° (Zers.). — *Desoxyhydrocinchonin*, F. 74–75°, [α]_D +150,8° (A.). — *Desoxyhydrocinchonin*, aus Hydrocinchoninbromid oder Epiphydrocinchoninbromid durch Hydrierung mit Pd-CaCO₃ in methanol. KOH, F. 74–75°, [α]_D +150,8° (A.). — *Desoxyhydrocinchonidin*, analog aus Hydrocinchonidinbromid oder Epiphydrocinchonidinbromid, F. 52°, [α]_D -65,5° (A.). — Hydrocinchoninbromid (38,8 g Dinitrat) liefert bei 12std. Kochen mit AgNO₃-Lsg. Epiphydrocinchonin (5,9 g), Hydrocinchonin (0,2 g), Hydrocinchen (3 g) u. wenig h-Hydrocinchonin. — Epiphydrocinchoninbromid (3 g) liefert bei 144std. Kochen mit 20 cm³ 2nHNO₃ neben 0,2 g Ausgangsstoff, 1,2 g Hydrocinchonin. — Abspaltung von HBr aus den 4 Bromiden mittels alkoh. Kali oder sd. verd. Essigsäure + Na-Acetat oder Na-Äthylat führt zu Hydrocinchen [F. 147°, [α]_D +57° (A.)] u. nicht rein erhaltenem Isohydrocinchen. — Benzoylhydrocinchonin, aus Epiphydrocinchoninbromid, Ag-Benzoat u. alkoholfreiem Aceton über das mit verd. HCl erhaltene Benzoylhydrocinchoninhydrochlorid [F. 221–226°, [α]_D -28,6° (A.), F. 120°, [α]_D -24° (A.)]. Bei Verwendung von alkohollhaltigem Aceton entsteht nach Verseifung Hydrocinchonin u. h-Hydrocinchoninäthyläther, F. 143°. — Hydrochinin liefert mit Br₂ + PBr₃ in Chlf. *Hydrochininbromid*, C₂₀H₂₅ON₂Br, F. 128–129° (Zers.), [α]_D +96,8° (A.), u. *Epiphydrochininbromid*, C₂₀H₂₅ON₂Br, F. 158° (Zers.), [α]_D -56,5° (A.). — Aus Chinin werden analog erhalten *Chininbromid*, C₂₀H₂₃ON₂Br, Öl, [α]_D +81,1° (A.) (*Dihydrobromid*, C₂₀H₂₃ON₂Br·2HBr, hellgelbes Pulver), u. *Epichininbromid*, C₂₀H₂₃ON₂Br, F. 156° (Zers.), [α]_D -36,6° (A.). — *h-Desoxyhydrocinchonin*, C₁₉H₂₁N₂, durch katalyt. Hydrierung von h-Hydrocinchoninbromid oder (neben Iso-h-desoxyhydrocinchonin, siehe unten) aus dem Gemisch der epimeren Hydrocinchotoxanole (HEIDELBERGER u. JACOBS, J. Amer. chem. Soc. 44 [1922.] 1098) durch Umwandlung in die Hydrobromide in Chlf., Umsetzung mit PBr₃ + Br₂ u. Kochen des sa. Prod. mit K₂CO₃ in Bzl., F. 113°, [α]_D +140,3° (A.), lackmusneutral; *Monohydrojodid*, C₁₉H₂₁N₂·HJ, F. 218 bis 221°. — *Iso-h-desoxyhydrocinchonin*, C₁₉H₂₁N₂, F. 104°, [α]_D +122,0° (A.), lackmusneutral; *Monohydrojodid*, F. 246°. — *h-Desoxyhydrocinchonidin*, aus h-Hydrocinchonidinbromid durch katalyt. Hydrierung, Öl, [α]_D +23,7° (A.). — *h-Hydrocinchoniniodmethyläther*, C₂₀H₂₇ON₂J, F. 224° (Zers.). — *Benzoyl-h-hydrocinchonin*, F. 139 bis 141°, [α]_D -18,2° (A.). — *h-Hydrocinchoninbromid*, C₁₉H₂₃N₂Br, aus h-Hydrocinchonin oder Hydrocinchonin mit PBr₃ + Br₂, F. 130–131°, [α]_D +182° (A.); *Dinitrat*, C₁₉H₂₃N₂Br·2HNO₃, F. 158–160° (Zers.), [α]_D +79,3° (W.); liefert bei der Umsetzung mit Ag-Benzoat u. Verseifung Hydrocinchonin u. h-Hydrocinchonin. — *h-Hydrocinchonidinbromid*, C₁₉H₂₃N₂Br, aus Hydrocinchonidin u. PBr₃ + Br₂ (siehe oben), F. 145°, [α]_D -49,1° (A.), lackmusneutral; *Dinitrat*, F. 164°. — *h-Hydrocinchoninmethyläther I*, C₂₀H₂₅ON₂, aus h-Hydrocinchoninbromid durch Kochen mit NaOCH₃-Lsg., oder aus Hydrocinchoninbromid durch Kochen mit Ag-Benzoat in CH₃OH neben h-Benzoylhydrocinchonin u. Hydrocinchen, F. 136–139°, [α]_D +172,9° (A.). — *h-Hydrocinchoninmethyläther II*, C₂₀H₂₅ON₂, aus Epiphydrocinchoninbromid, Ag-Benzoat u. CH₃OH neben Hydrocinchonin, F. 121–122°, [α]_D -41,4° (A.). — *h-Hydrocinchonidinmethyläther*, C₂₀H₂₅ON₂, aus Epiphydrocinchonidinbromid, Phthalimid Silber u. CH₃OH, Öl, [α]_D +160,0° (A.); *Monohydrobromid*, F. 158°. — *h-Hydrocinchoninäthyläther*, C₂₁H₂₇ON₂, aus Epiphydrocinchoninchlorid, Ag-Benzoat u. A., F. 143°, [α]_D -43,0° (A.). — *Benzoyl-h-hydrochinin*, C₂₇H₃₀O₂N₂, aus Epiphydrochininbromid u. Ag-Benzoat in Aceton, F. 158–160°, [α]_D = +37,6° (A.). — *h-Hydrochinin*, Öl, [α]_D +5 bis 6° (A.). — *h-Hydrochininmethyläther*, C₂₁H₂₇O₂N₂, aus Epiphydrochininbromid u. Ag-Benzoat in CH₃OH, F. 93°, [α]_D +148,6° (A.). — *h-Chininmethyläther*, C₂₁H₂₇O₂N₂, aus Chininchlorid u. Ag-Benzoat in CH₃OH, F. 107°, [α]_D +175° (A.), liefert bei der katalyt. Hydrierung vorst. Verbindung. (Liebigs Ann. Chem. 561. 132–59. 20/9. 1948. Hamburg, Univ., Chem. Staats-Inst.) Bort. 3500

Lindsay H. Briggs und J. L. Mangan, *Sophora-Alkaloide*. 5. Mitt. *Die Alkaloide der Samen einer möglicherweise neuen Art aus Anawhata (Neuseeland)*. (4. vgl. C. 1943. II.319.) Aus den Samen eines zur Gattung *Sophora* gehörenden Baumes werden 1,5% Alkaloide isoliert, von denen sich 4% als *Cylisin*, 40% als *Methylcylisin* u. 1,5% als

α -Matrin erweisen; der im Hochvakuum nicht destillierbare Rest wird nicht identifiziert. Durch fraktionierte Kristallisation der Pikrolonate des Rohalkaloidgemisches werden 23% Cytisin u. 29% Methylcytisin, jedoch kein Matrin erhalten. Der gegenüber Sophora microphylla u. S. tetraptera abweichende Alkaloidgeh. stützt die Annahme, daß es sich bei der untersuchten Pflanze um eine neue Art handelt. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1889—91. Nov. Auckland (Neuseeland), Univ. Coll.) Bort. 3500

I. I. Bardyschew, *Viscosität der Terpenkohlenwasserstoffe*. Neben n₀ u. D. gibt die Größe der Viscosität einen Aufschluß über die Zus. von Terpen-Gemischen u. äther. Ölen. Die Viscosität der Terpene ist abhängig von ihrer Struktur; so besitzen die bicycl. Terpene eine höhere Viscosität als die monocycl. Verbindungen. Es werden in Centipoise bei 20° folgende Werte angeführt: *d*- α -Pinen 1,40; *l*- β -Pinen 1,70; *d*- Δ^3 -Caren 1,20; *Dipenten* 0,90; *p*-Cymol 0,87; Naturterpentin 1,36; Extraktterpentin 1,34; Terpenin aus der Trockendest. 1,27. Terpenketone u. Terpenalkohole unterschieden sich deutlich von Terpen-KW-stoffen durch ihre höhere Viscosität. — Bei der Unters. der Fraktionen des bei der trocknen Dest. erhaltenen Terpentins ergab sich eine vollständige Analogie zwischen Viscosität, n_D u. D. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 1019—24. Okt. 1948. Zentrales Wiss. Forstchem. Forschungs-Inst.)

TROFIMOW. 3600

Theodor Wieland, *Ketopantothensäure und Aminopantothensäure*. α -Oxo- β - β -dimethyl- γ -butyrolacton (I) wird mit β -Alanin zu *N*-[γ -oxy- α -oxo- β - β -dimethylbutyryl]- β -alanin („Ketopantothensäure“, II) kondensiert. II kann von gärender Hefe nicht zu Pantothensäure hydriert werden. „Sulfoketopantothensäure“ wurde aus I u. Taurin erhalten. *d.l.*- γ -Oxy- α -amino- β - β -dimethylbuttersäure wurde aus I-Oxim mit PtO₂/H₂ gewonnen u. nach Blockierung der Aminogruppe mit der Carbobenzyloxygruppe mit β -Alanin-Na kondensiert u. das Reaktionsprod. durch katalyt. Hydrierung in *d.l.*-*N*-[γ -Oxy- α -amino- β - β -dimethylbutyryl]- β -alanin („Aminopantothensäure“) übergeführt. Die Prüfung an Milchsäurebakterien ergab keine Wuchsstoffwirkung.

Versuche: *Chininsalz des N*-[γ -Oxy- α -oxo- β - β -dimethylbutyryl]- β -alanin, C₂₉H₃₉O₅N₃, aus β -Alanin-Na u. α -Oxo- β - β -dimethyl- γ -butyrolacton (I) durch 15 Min. Schmelzen bei 80°, Aufnehmen in A. u. Zugabe von Chininchlorhydrat, Nadeln aus A., dann aus W., F. 156°. — *Chininsalz des N*-[γ -Oxy- α -oxo- β - β -dimethylbutyryl]-taurin, analog, F. 168—170°. Hemmt das Wachstum von *Strept. plant.* S 10 bis 10 mg/cm³ nicht. — γ -Oxy- β - β -dimethyl- α -oximinobuttersäures-Na, C₆H₁₀O₄NNa, aus I mit Hydroxylamin in absol. A., Kristalle aus Methanol. — α -Oximino- β - β -dimethyl- γ -butyrolacton, C₆H₉O₃N, aus vorst. durch Stehenlassen in 2nHCl, Kristalle aus Bzl.-Pae., F. 160°. — *d.l.*- α -Amino- β - β -dimethyl- γ -butyrolactonhydrochlorid (III), C₆H₁₁O₂N·HCl, aus vorst. mit PtO₂/H₂ in alkohol. HCl, Kristalle aus A.-Ac., F. 208—212°. — *d.l.*- γ -Oxy- α -amino- β - β -dimethylbuttersäure, C₆H₁₁O₄N, aus vorst. nach Überführen in das Sulfat mit Ag₂SO₄ durch Verseifen mit Ba(OH)₂, nach Neutralisieren mit H₂SO₄, Kristalle aus W. + A., F. 227—229° (Zers.). — *d.l.*-Carbobenzoxylamino- β - β -dimethyl- γ -butyrolacton, C₁₄H₁₇O₂N, aus III mit Carbobenzoxylchlorid in 2nNa₂CO₃-Lsg. bei 0°, Kristalle aus Methanol-W., F. 109—110°. — *d.l.*-*N*-[γ -Oxy- α -carbobenzoxylamino- β - β -dimethylbutyryl]- β -alanin, C₁₇H₂₁O₆N₄, aus vorst. u. β -Alanin-Na in Methanol bei 40° in 45 Stdn., Kristalle aus Aceton, F. 126—128°. — *d.l.*-*N*-[γ -Oxy- α -amino- β - β -dimethylbutyryl]- β -alanin (Aminopantothensäure), C₆H₁₁O₄N₂, aus vorst. mit PtO₂/H₂ in A., Kristalle aus W.-Aceton, F. 137—140° (Zers.). (Chem. Ber. 81. 323—26. Juli 1948. Heidelberg, KWI für medizin. Forschg., Inst. für Chemie.) K. FABER. 3800

Theodor Wieland und Ernst Friedrich Möller, *Über biologisch aktive Homologe der Pantothensäure; 2 diastereomere N*-[α - γ -Dioxy- β -methyl- β -äthylbutyryl]- β -alanine. (Vgl. auch vorst. Ref.). Durch Kondensation von Methyläthylbrenztraubensäure mit H₂CO in Ggw. von K₂CO₃ wurde *rac.*- γ -Oxy- β -oxo- β -methyl- β -äthylbuttersäure (I) dargestellt u. mit Chinin u. Cinechonidin in die opt. Antipoden zerlegt. Sieliebensich mit gärender Hefe in die beiden diastereomeren α -Oxy- β -methyl- β -äthyl- γ -butyrolactone (II bzw. III) überführen. Kondensation von II u. III mit β -Alanin-Na ergab die beiden diastereomeren Homopantothensäuren. Die wahrscheinlich dem Isoleucintyp angehörende Säure hat etwa 50%, die dem Alloisoleucintyp angehörende etwa 25% der Wuchsstoffwrg. der Pantothensäure an *Strept. plantarum* (IV). Die aus II u. III durch Kondensation mit Taurin-Na hergestellten Sulfonsäuren hemmen das Wachstum von IV.

Versuche: *rac.*- α -Oxo- β -methyl- β -äthyl- γ -butyrolacton (I), aus Methyläthylbrenztraubensäure mit wss. H₂CO in Ggw. von K₂CO₃ durch 15std. Rühren bei 40°, nach Ac.-Extraktion von nebenher gebildetem α -Oxy- β -methyl- β -äthyl- γ -butyrolacton bei p_H 7,2 Öl, Kp.₂₀ 140° (76% Ausbeute). — Rechtsdrehendes I, C₇H₁₀O₃, durch fraktionierte Kristallisation des I-Chininsalzes aus absol. A., nach Zerlegen mit H₂SO₄ erstarrendes

Öl, Kp.₁₃ 135°, F. 32°, $[\alpha]_D + 44^\circ$ (4,1% in Bzl.), $[\alpha]_D + 45^\circ$ (10% in A.). *Cinchinsalz*, C₂₇H₃₆O₈N₂, dicke Nadeln aus A., F. 157—158°, $[\alpha]_D^{20} - 115^\circ$ (1% in A.). — *Links-drehendes I*, C₇H₁₀O₃, durch Kristallisation des aus den Mutterlaugen von vorst. hergestellten *Cinchonidinsalzes* (F. 130—132°, $[\alpha]_D - 102^\circ$) aus Aceton-Ae., nach Zorlegen mit H₂SO₄ Öl, Kp.₁₂ 135° $[\alpha]_D - 43,5^\circ$ (5% in Bzl.). — *Chininsalz der α,γ -Dioxy- β -methyl- β -äthylbuttersäure A*, C₂₇H₃₆O₈N₂, aus rechtsdrehendem I mit gärender Hefe in Ggw. von Glucose u. NaH₂PO₄ bei 30°, Lösen des bei 125—130°/12 mm übergehenden Öles in wss. NaOH u. Zugabe von Chininchlorhydrat, derbe Prismen aus W., F. 154 bis 156°, $[\alpha]_D - 140^\circ$ (1% in A.). — *α -Oxy- β -methyl- β -äthyl- γ -butyrolacton A* (II), C₇H₁₂O₃, aus vorst. mit H₂SO₄, Öl, Kp.₁₃ 125—130°. — *Chininsalz der α,γ -Dioxy- β -methyl- β -äthylbuttersäure B*, aus linksdrehendem I wie bei A, Kristalle, F. 158°, $[\alpha]_D - 142^\circ$ (1% in A.). — *α -Oxy- β -methyl- β -äthyl- γ -butyrolacton B* (III), C₇H₁₂O₃, aus vorst., Öl, Kp.₁₂ 130°, $[\alpha]_D^{18} - 25,5^\circ$ (3% in Methanol). — *Cinchonidinsalz des N-[α,γ -Dioxy- β -methyl- β -äthylbutyryl]- β -alanins A* (*Homopanthothensäure A*), C₃₀H₄₃O₇N₃, aus II u. β -Alanin-Na in Methanol bei 30° in 2 Tagen, nach Chromatographieren u. Entfernen der Fremddionen durch Fällen mit Cinchonidin, Kristalle aus Methyläthylketon, F. 157—160 u. 193—196°, $[\alpha]_D^{20} - 61,5^\circ$ (1% in W.). — *Cinchonidinsalz der Homodantothensäure B*, C₃₀H₄₃O₇N₃, aus III wie bei vorst. Verb., F. 170 u. 201—203°, $[\alpha]_D^{20} - 62^\circ$ (1% in W.). — *N-[α,γ -Dioxy- β -methyl- β -äthylbutyryl]-taurin A u. B*, aus II bzw. III durch Kondensation mit Taurin-Na wie vorst. beschrieben. (Chem. Ber. 81. 316—22. Juli 1948.)

K. FABER. 3800

Ss. Je. Epelbaum, *Biotin, seine chemische Struktur und biologische Rolle*. Zusammenfassende Übersicht an Hand der Literatur. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 26. 819—36. Nov./Dez. 1948.)

H. JÜRGENS. 3900

D₃ Makromolekulare Chemie.

H. Staudinger, *Makromoleküle und ihre Gestalt*. 327. Mitt. über *Makromolekulare Verbindungen*. Zusammenfassender Überblick über makromol. Substanzen, ihren Bau u. ihre Eigenschaften. (Physikal. Bl. 4. 315—23. 1948. Freiburg, Br.) W. BROSER. 4000

Bruno H. Zimm, *Die Lichtstreuung und die radiale Verteilungsfunktion von Lösungen hochpolymerer Substanzen*. (Vgl. C. 1946. I. 1200.) Die radiale Verteilungsfunktion polymerer Segmente in einer Lsg. von Hochpolymeren kann als eine Größe definiert werden, die bei einer bestimmten Entfernung von einem bestimmten Segment der D. der Segmente proportional ist. Es wird ein näherungsweise gültiger Ausdruck dieser Funktion für verd. Lsgg. von Kettenmoll. verschied. Polymerisationsgrades abgeleitet. Mittels FOURIER-Analyse kann hieraus ein einfacher Ausdruck für die Abhängigkeit der Streulichtintensität vom Streuwinkel u. der Konz. erhalten werden. (J. chem. Physics 16. 1093—99. Dez. 1948. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem.)

W. BROSER. 4000

Bruno H. Zimm, *Gerät und Methoden zur Messung und Deutung der Winkelabhängigkeit der Lichtstreuung. Vorläufige Ergebnisse bei Polystyrollösungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird ein Gerät, dessen Kernstück eine Sekundärelektronenvervielfacherphotozelle ist, zur Messung der Winkelabhängigkeit der Lichtstreuung von Lsgg. beschrieben. Ferner werden Methoden zur Berechnung der Durchschnittslänge der streuenden Moll. aus den Meßergebnissen mitgeteilt. Es wird über Messungen an zwei Polystyrolfraktionen berichtet u. auf den Einfl. des Lösungsmittels u. der Temp. hingewiesen. Die Messungen bestätigen außerdem die früher (vgl. vorst. Ref.) abgeleiteten Formeln für die Abhängigkeit der Lichtstreuung von der Konzentration. (J. chem. Physics 16. 1099—16. Dez. 1948.)

W. BROSER. 4000

J. C. Bevington und R. G. W. Norrish, *Die Vernetzung von Vinylpolymeren durch Friedel-Craftssche Katalysatoren*. 1. Mitt. Es wird die Bldg. von unlösl. vernetzten Prodd. aus Lsgg. verschied. Polymere unter der Einw. von FRIEDEL-CRAFTSSCHEN Katalysatoren (Metallhalogeniden) beschrieben. Die Vernetzung entsteht durch die Abspaltung von HCl oder Essigsäure zwischen zwei polymeren Molekülen. Von wenigen Ausnahmen abgesehen beteiligt sich das Lösungsm. nicht an der Reaktion. Die Abhängigkeit des Reaktionsvermögens von Lösungsmitteln wird deren DE. zugeschrieben. (J. chem. Soc. [London] 1948. 771—74. Juni. Cambridge, Dep. of phys. Chem.)

W. BROSER. 4010

I. W. Rokitjanski, *Polymerisation von Divinyl mit Natrium in Gegenwart von Kohlenoxyd*. Es wird gefunden, daß CO ein starker Inhibitor bei der Na-Polymerisation ist. Bei einem CO-Geh. von 0,6 Mol.-% u. höher im Butadien tritt keine Polymerisationsrk. ein, sondern es erfolgt Bldg. eines schwammigen Polymeren, des sogenannten Autopolymeren. In Ggw. von Feuchtigkeit verbindet sich CO mit der sich bildenden Laug

u. übt daher nur einen unbedeutenden Einfl. auf die Verzögerung des Polymerisationsprozesses aus. Die Bldg. des Autopolymeren dauert bei 60° 3 Monate, bei 20—25° 2—2½ Jahre. Das Polymere ist ein reines, poröses Prod., unlösl. in Bzl., Chlf. u. Ae., u. oxydiert leicht an der Luft. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 139—45. Febr. 1948. Staatl. Wiss. Lebedew-Forschungsinst. für synthet. Kautschuk.)

TROFIMOW. 4010

D. M. Newitt und K. E. Weale, *Löslichkeit und Diffusion von Gasen in Polystyrol bei hohen Drucken*. Im Bereich 80—300 at ist die Löslichkeit von H₂ u. N₂ in Polystyrol dem Druck proportional u. nimmt mit wachsender Temp. zu. Die Diffusionskonstante dieser Gase in Polystyrol im Temp.-Bereich von 20—190° nimmt mit der Temp. exponentiell zu. Ferner wurden einige Löslichkeits- u. Diffusionskonstanten für CO₂ u. C₂H₆ u. der Betrag der Wiederabgabe von H₂ u. N₂ untersucht. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1541—49. Okt. London, Imp. College.)

W. BROSER. 4010

E. E. Hanson und G. Halverson, *Untersuchung einiger synthetischer Kautschukarten bei niedrigen Temperaturen mittels Röntgenstrahlenbrechung*. Synthet. Elastomere werden abgekühlt, gedehnt u. — zur Verhinderung der Relaxation — sofort danach eingefroren. Die röntgenograph. Unters. der so vorbereiteten Proben ergab folgende Ergebnisse. Emulsionspolymerisiertes Polybutadien u. Polydimethylbutadien weisen den höchsten Ordnungsgrad auf, dagegen zeigt Na-polymerisiertes Butadien fast gar keine Ordnung. Der zwischenmol. Abstand zwischen den gereckten Ketten wächst mit zunehmender Zahl der Seitengruppen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 779—83. Febr. 1948. Akron, Ohio, USA., Firestone Tire & Rubber Co.)

W. BROSER. 4030

Marjorie A. Swanson und Carl F. Cori, *Untersuchungen über die Struktur der Polysaccharide*. 1. Mitt. *Saure Hydrolyse der stärkeähnlichen Polysaccharide*. Vff. bestimmen die Hydrolysegeschwindigkeit von Amylose, Amylopektin, Glykogen, der Grenzdextrine u. der beiden SCHARDINGER-Dextrine mit 7,7 nHCl bei 30 u. 40° durch Messung des Reduktionsvermögens der Hydrolysate nach der Meth. von SHAEFFER u. SOMOGYI (C. 1933. II. 1901) unter Verwendung des Reagens 60, das nur Na₂CO₃ als Alkali enthält. Unter diesen Bedingungen soll die Hydrolyse der Amylose u. der Maltose als Rk. 1. Ordnung behandelt werden können u. die Konstanten der Hydrolysegeschwindigkeit (k) gleich sein. Vff. schließen daraus, daß alle α-1.4-glykosid. Bindungen der Amylose in bezug auf die Hydrolysegeschwindigkeit gleichwertig sind. Amylopektin gibt noch den gleichen Wert für k, aber Glykogen u. die Grenzdextrine, die durch Einw. von β-Amylase auf Amylopektin entstehen, werden bes. gegen Ende der Hydrolyse langsamer aufgespalten als Amylose. Vff. schließen daraus, daß die in diesen Stoffen neben den α-1.4-glykosid. Bindungen vorhandenen α-1.6-glykosid. Bindungen schwerer geöffnet werden als jene. Damit steht im Einklang, daß das Bakteriendextrin, das hauptsächlich α-1.6-Bindungen enthält, unter den gleichen Bedingungen einen k-Wert ergibt, der nur ~12% desjenigen für Amylose beträgt. Es wurden gefunden: für Maltose $k \cdot 10^3 = 1,04$, für Amylose 1,05 bis 1,06, Amylopektin 1,07—1,08, Grenzdextrin aus Amylopektin 0,95—0,96, Rattenleber-Glykogen 0,92—0,86, Grenzdextrin aus Glykogen 0,89, Dextrane 0,119—0,159. — Abweichend verhalten sich die SCHARDINGER Dextrine. k steigt hier mit zunehmender Hydrolysedauer beträchtlich an. Vff. nehmen an, daß hier der n. Aufspaltung der α-1.4-glykosid. Bindungen in kettenförmig gebauten α-Glucosanen eine 2. Rk. vorgelagert ist, die in der 1. Aufspaltung des Ringsystems der SCHARDINGER-Dextrine besteht. Unter der Annahme, daß auch diese Rk. monomolekular ist, berechnen Vff. für ihre Geschwindigkeitskonstante k die Werte: für α-Dextrin $k \cdot 10^3 = 1,61$, für β-Dextrin 2,57. Man darf aus diesen Werten jedoch nicht den Schluß ziehen, daß die α-1.4-Bindungen im Ringsyst. der SCHARDINGER-Dextrine schwächer sind als in der offenen Kette der Amylose, weil wegen der Bestimmungsmeth. k₁ u. k nicht direkt vergleichbar sind. Die mathemat. Analyse führt zum umgekehrten Ergebnis. Damit stehen die Aktivierungswärmen in Einklang. Sie betragen für die Hydrolyse der Amylose 16 000, für β-Dextrine 24 500 cal. (J. biol. Chemistry 172. 797—804. Febr. 1948. St. Louis, Washington Univ.)

OHLÉ. 4050

Marjorie A. Swanson, *Untersuchungen über die Struktur der Polysaccharide*. 2. Mitt. *Abbau von Polysacchariden durch Enzyme*. (1. vgl. vorst. Ref.) Vff. hydrolysiert die Polysaccharide der Stärkegruppe vergleichend mit α-Amylase aus menschlichem Speichel (I), β-Amylase aus Weizen (II), Muskelposphorylase (III) u. Kartoffelphosphorylase (IV). Amylose wird von I u. II bis zur Maltose hydrolysiert, während bei der Hydrolyse von Amylopektin u. Glykogen neben Maltose noch kurzkettige Dextrine entstehen. I u. II vermögen aber kurzkettige α-1.4-Dextrine, wie sie bei der partiellen sauren Hydrolyse von SCHARDINGER-Dextrinen entstehen, restlos zu Maltose aufzuspalten, dagegen nicht die α-1.6-Bindungen der Dextrane. Der Unterschied zwischen

Amylose u. Amylopektin tritt bes. deutlich in Erscheinung, wenn die enzymat. Hydrolyse mit anschließender Dialyse ausgeführt u. das Reduktionsvermögen vom Dialysator-Inhalt u. Dialysat vor u. nach der anschließenden Hydrolyse mit HCl verglichen wird. Dabei zeigt sich, daß in den ersten Stadien der Hydrolyse die Amylose von der α -Amylase viel ungleichmäßiger angegriffen wird als Glykogen. Die durchschnittliche Kettenlänge der dialysierten Hydrolysenprodd. fällt bis zur 30%ig. Spaltung von 9 auf 3 Glucoseeinheiten bei der Amylose, während beim Glykogen von Anfang an das Dialysat Spaltprodd. mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 3–4 Glucose-Einheiten enthält. Umgekehrt nimmt die durchschnittliche Molgröße des Dialysator-Rückstandes bei der Amylose anfangs sehr schnell ab, nach 3,2%ig. Hydrolyse auf 21,2 Glucoseeinheiten u. nähert sich schon bei 40%ig. Hydrolyse dem Wert für Maltose; beim Glykogen nimmt sie dagegen langsamer ab (nach 2,6%ig. Hydrolyse erst auf 72 Glucoseeinheiten) u. nach ~30%ig. Hydrolyse auf 7 Glucoseeinheiten. — III baut auch Glykogen u. Amylopektin vollständig ab bis zu Glucose-1-phosphat, sie vermag also auch die glykosid. Bindungen an den Verzweigungsstellen zu lösen. IV ist dazu jedoch nicht fähig u. spaltet die Endgruppen des Amylopektins weniger vollständig ab als β -Amylase. — Die Dextrane werden von III u. IV nicht angegriffen. (J. biol. Chemistry 172. 805–14. Febr. 1948.)

OHLE. 4050

Marjorie A. Swanson und Carl F. Cori, *Untersuchungen über die Struktur der Polysaccharide*. 3. Mitt. *Beziehungen zwischen ihrer Struktur und ihrer aktivierenden Wirkung auf Phosphorylasen*. (2. vgl. vorst. Ref.) Bekanntlich gelingt die enzymat. Synth. von Stärke oder Glykogen aus Glucose-1-phosphat mit Hilfe von Kartoffel- bzw. Muskelp phosphorylase nur dann, wenn eine geringe Menge von höheren Kohlenhydraten als Aktivatoren zugegen sind. Vff. studieren nun den Einfl. partiell abgebauter Stärke u. Glykogen auf ihre aktivierende Wrkg. auf die synthet. Fähigkeit der beiden Phosphorylasen. Die Stärke- u. Glykogenabbauprodd. wurden unter den in der 1. u. 2. Mitt. beschriebenen Bedingungen teils durch Säurehydrolyse, teils durch fermentativen Abbau mit α - u. β -Amylase gewonnen. Trägt man den prozentualen Hydrolysengrad [(Reduktionsvermögen nach Abbruch der partiellen Hydrolyse/Reduktionsvermögen nach vollständiger Hydrolyse) \times 100] von Amylose (I), Amylopektin (II), Glykogen (III) u. der Grenzdextrine aus II u. III als Abszisse, die prozentuale Aktivierung der Phosphorylasen durch diese Abbauprodd. als Ordinate auf, so erhält man Kurven, die für jedes Kohlenhydrat verschied. u. charakterist. sind. Die größten Unterschiede treten bei der Aktivierung der Kartoffelphosphorylase auf. Diese wird anscheinend nur durch kurze, unverzweigte Polysaccharide, die durch partielle Hydrolyse der SCHARDINGER-Dextrine erhalten worden, vom Tetrasaccharid aufwärts aktiviert. Der Aktivierungsgrad hängt ab von der Zahl der Endgruppen u. der Kettenlänge der Hydrolysenprodukte. Aus den Kurven für die durch Abbau von II u. III durch β -Amylase gewonnenen Hydrolysenprodd. geht hervor, daß die Kartoffelphosphorylase durch Endgruppen aus weniger als 3–4 Glucoseeinheiten nicht mehr aktiviert wird. Auch die Grenzdextrine von II u. III können durch α -Amylase oder Säuren zu akt. Bruchstücken aufgespalten werden. Daraus geht hervor, daß die inneren Kettensegmente zwischen 2 Verzweigungsstellen dieser Polysaccharide mindestens 6–8 Glucose-Einheiten enthalten müssen. — Im Gegensatz zur Kartoffelphosphorylase wird Muskelp phosphorylase nur durch große Moll. mit verzweigten Ketten wie Glykogen u. Amylopektin aktiviert. Enzymat. oder saure Hydrolyse von II u. III bewirkt eine rasche Abnahme der aktivierenden Wirkung. Bakteriondextran, das nur α -1,6-Bindungen enthält, aktiviert sowohl Kartoffel- als auch Muskelp phosphorylase. (J. biol. Chemistry 172. 815–24. Febr. 1948.)

OHLE. 4050

Marjorie A. Swanson, *Untersuchungen über die Struktur der Polysaccharide*. 4. Mitt. *Beziehungen zwischen der Farbe der Jodkomplexe und der Struktur*. (3. vgl. vorst. Ref.) Das Amylose-Jod-Spektr. hat eine breite symm. Bande mit dem Maximum bei 650 $m\mu$, während der Amylopektin-Jodkomplex viel schwächer absorbiert mit einem Maximum bei 540 $m\mu$. Im Absorptionsspektr. tritt auch das schwache Maximum des freien Jods bei ~450 $m\mu$ in Erscheinung, wenn man mit einem Überschuß von Polysaccharid u. ohne KJ arbeitet. In Ggw. von KJ wird dieses Maximum nach kürzeren Wellen verschoben. Die Absorptionskurven von Gemischen aus Amylose (I) u. Amylopektin (II) u. freiem Jod setzen sich additiv zusammen. Durch Messung der Jodfärbungen von teilweise hydrolysiertem I wurden folgende Ergebnisse erhalten. Nimmt man die Hydrolyse mit 7nHCl bei 30° oder mit α -Amylase vor, so nimmt nicht nur die Extinktion (E) des Jodkomplexes laufend ab, sondern das Maximum der Absorptionskurve verschiebt sich nach kürzeren Wellenlängen. Diese Verschiebung der Absorptionskurve ist bei der Hydrolyse mit α -Amylase stärker u. ungleichmäßiger als bei der Säurehydrolyse, woraus Vff. schließt, daß der fermentative Abbau regelloser erfolgt als der Säureabbau. Bei der Hydrolyse von I mit β -Amylase bleibt dagegen das Maximum der

Absorptionskurve in allen Stadien der Hydrolyse bei 650 m μ , nur E nimmt entsprechend der Hydrolysedauer ab. Diese Beobachtungen stützen die bereits in der 2. Mitt. geäußerte Vermutung, daß die β -Amylase die I sofort zu ganz kleinen Bruchstücken zerschlägt. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Abbau von I durch Kartoffelphosphorylase. Das umgekehrte Bild erhält man bei der Synth. der Amylose aus Glucose-1-phosphat mit Kartoffelphosphorylase u. anhydrolysiertem β -SCHARDINGER-Dextrin als Aktivator. Danach geben Glucoseketten von 4–6 Einheiten noch keine Jodfärbung, solche von 8–12 Einheiten Rotfärbung mit einem Maximum bei ~520 m μ ; bei Kettenlängen bis zu 30 Einheiten treten Übergangsfarben nach Blau auf, u. bei 30–35 Einheiten wird die Farbe rein blau mit einem Maximum bei 600 m μ . Die Absorptionsspektren von Ketten mit 50–150 Einheiten ähneln zunehmend dem von I. — Auf Grund dieser Auffassung wird beim II die Länge der zwischen 2 Verzweigungsstellen liegenden Hauptkettensegmente auf 10, bei *Glykogen* auf 8 Glucoseeinheiten geschätzt. Aus der Absorptionskurve eines Gemisches aus dem Grenzextrin von II u. synthet. Polysaccharid von bekannter Kettlänge veranschlagt Vf. die Länge der Seitenketten von II auf 18 Glucoseeinheiten. (J. biol. Chemistry 172. 825–37. Febr. 1948.)

OHLE. 4050

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Ss. I. Alichanjan, *Die chemische Natur des Gens*. Sowohl Gene wie Viren sind *Nucleoproteide*. Der Geh. an *Nucleinsäuren* (I) ist bei Genen jedoch bedeutend höher (Fischperma besteht zu $\frac{2}{3}$ aus I, Tabakmosaikvirus nur zu 6%). Die Lagerung der Aminosäuren innerhalb der Chromosomen wird vermutlich durch elektrochem. Kräfte geordnet. Die Elemente der Tochterchromosomen müssen daher genau die gleiche Lagerung einnehmen wie die der Elternchromosomen. Die Enzymnatur der Genfunktionen wird angenommen. Damit stimmt der Befund der Konz. der Ca- u. Mg-Ionen im Chromatin überein. Auch Fe u. Zn sind darin enthalten. Jedes Gen hat zwei Funktionen, die der Verdoppelung u. die der Kontrolle über die Entw. der Gewebe u. Organe. Die Zahl der möglichen Mutationen ist entsprechend der großen Anzahl der Atome sehr groß, jedoch begrenzt. Eine Genmutation, die ein Organismus nicht benötigt, schwächt das Gen. Dessen ungeachtet, daß biol. Evolution einen irreversiblen Prozeß darstellt, kann ein Gen auch eine reversible Mutation geben. Die Ergebnisse der modernen Forschung über die Natur der Gene werden besprochen. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 25. 89–106. Jan./Febr. 1948. Moskau.)

DU MANS. 4130

Franz Moewus, *Zur Genetik und Physiologie der Kern- und Zellteilung*. 1. Mitt. *Die Apomiktosis von Enteromorpha-Gameten*. Vf. hat durch Verss. gezeigt, daß über die Weiterentw. unverschmolzener Enteromorpha-Gameten das Allelenpaar apo⁺ apo⁰ entscheidet. Besondere Wrkg. kommt dem apo⁰ Allelen zu, da sie einen Hemmstoff bilden, der von der Menge derselben quantitativ abhängig ist. Der Hemmstoff verhindert die 1. Kernteilung im Gameten, Zoosporen u. Zygoten. Die Konst. des Hemmstoffes würde weitere Schlüsse auf die Genwrkg. ermöglichen. — Literatur. (Biol. Zbl. 67. 277–93. 1948. Heidelberg, KWI für med. Forschung.)

GLIMM. 4150

Hans Joachim Bogen, *Vergleichende Untersuchungen über Ionenreihen an pflanzlichen Protoplasten*. Vf. brachte Flächenschnitte der unteren Blattepidermis von *Rhoeo discolor* in 0,1 mol. Lsgg. verschied. Salze u. beobachtete die Veränderung des Zellkernvol. nach 12 bzw. 24 Stunden. An lebenden Zellen nahm das Vol. in folgender Kationenreihe Al-Ca-Mg-Li-Na-K-Rb-Cs u. Anionenreihe SCN-Br-Cl-SO₄-NO₃- zu. Bei den toten Kernen mit viel geringerem Vol. waren nur KNO₃ u. KCl wirksam. Diese Ergebnisse laufen weder qualitativ noch quantitativ mit den Resultaten über Hitze-resistenz u. Permeabilität von *Rhoeo*-Zellen parallel; d. h. der Verlauf der Testrk. hängt nicht einfach von der Gesamthydratation des Protoplasmas ab. (Biol. Zbl. 67. 490–503. 1948. Freiburg i. Br., Univ., Botan. Inst.)

ERKLEBEN. 4150

Hermann Ullrich, *Die Protoplasma-Permeabilität*. Übersicht an Hand der Literatur. (Naturwiss. 35. 111–18. 1948.)

E. LEHMANN. 4150

P. Michaelis, *Zur Theorie der Krebsentstehung*. Diskussion der Fragen: Genmutation — Plasmavererbung — Krebsentstehung. (Z. Krebsforsch. 56. 165–70. 1948. Voldagsen, Erwin-Baur-Inst. für Zücht.-Forsch.)

SCHLOTTMANN. 4160

Hans W. Schmidt, *Versuch, die Entwicklung von Benzpyrentumoren durch Cytochrom zu beeinflussen*. 50 Mäuse wurden zweimal wöchentlich mit 0,5%ig. Benzpyren-(I)-Lsg. (in Bzl.) gepinselt; 25 davon erhielten jeweils am folgenden Tage 0,25 cm³ einer 4%ig.

Cytochrom-(II)-Lsg., die übrigen 0,25 cm³ 0,9%ig. NaCl-Lsg. subcutan injiziert. Bis zum 85. Versuchstage (Auftreten der ersten malignen Tumoren) starben 9 II- u. 16 Kontrolltiere. An den überlebenden Mäusen entwickelten sich mkr. gesicherte maligne Tumoren in 9 Fällen der II-Reihe u. bei 4 Kontrollen. Ergebnis: II-Applikation verhindert die Entw. von I-Carcinomen nicht, sondern scheint sie sogar zu fördern. (Z. Krebsforsch. 56. 143—47. 1948. Berlin, Univ., Pathol. Inst.) SCHLOTTMANN. 4160

A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoi, R. Royer, G. Rudali und F. Zajdela, *Beitrag zum Studium der cancerogenen Wirkung von 2-Aminofluoren*. 2-Aminofluoren (I) hat lokale cancerogene Wrkg. wie die KW-stoffe u. unterscheidet sich hierin von den Azoverbindungen. Außerdem wirkt I peroral wie die Azoverbindungen. Es steht also zwischen beiden Körperklassen. Die Einführung einer Aminogruppe in das nicht cancerogene Fluoren verursacht das Auftreten cancerogener Eigg. ebenso wie die Häufung von Benzolringen (*1.2.5.6.-Dibenzofluoren*). (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 481—83. April 1948. Inst. Pasteur u. Inst. du Radium, Coll. de France.) CARLS. 4160

H. v. Euler, G. Hevesy und W. Solodkowska, *Austausch der Ribosenucleinsäure im Jensensarkom der Ratte*. In Fortsetzung früherer Unters. über das Schicksal der *Desoxyribosenucleinsäure* im JENSEN-Sarkom der Ratte untersuchen. Vff. nunmehr bes. das der *Ribosenucleinsäure* (I). Ausgewachsenen Ratten wurde gleichzeitig mit der Implantierung des Sarkoms eine Phosphatlsg., enthaltend einige ml. Radiophosphor (32 P) verabfolgt. Die Tiere wurden nach 2 Stdn. getötet. Plasma u. Sarkomgewebe wurden nach bekannten Verf. analysiert. — Die spezif. Aktivität der P der aus dem Sarkom extrahierten I betrug etwa 6% der mittleren spezif. Aktivität des anorgan. P des Sarkoms. Nimmt man an, daß der Vorläufer des P der I entweder der anorgan. P der Sarkomzelle oder der organ. gebundene P einer Verb. ist, die mit dem anorgan. P der Sarkomzelle in einem sich sehr schnell einstellenden Gleichgewicht steht, so stellt die obige Zahl einen Ausdruck für die prozentuale Neubldg. der I im Laufe von 2 Stdn. dar. Von den 6 indizierten I-Moll. wird 1 durch das Wachstum des Sarkoms zusätzlich zu den ursprünglich vorhandenen neugebildet, während die anderen 5 indizierten Moll. 5 der ursprünglich vorhandenen ersetzt haben. — Das Verhältnis der spezif. Aktivität des I-P zu der des Desoxyribosenucleinsäure-P im JENSEN-Sarkom beträgt 2,4. — Der für die prozentuale Erneuerung der I in der Leber gefundene Wert 3,1 liegt etwas tiefer als der von HAMMARSTEN u. Mitarbeiter ermittelte (3, 5.) (Vgl. Acta physiol. scand. 11. [1946.] 289.) (Ark. Kem., Mineral. Geol. Ser. A. 26. Nr. 4. 1—12. Sept. 1948. Stockholm, Inst. für organ.-chem. Forschung.) OHLE. 4160

E₂. Enzymologie. Gärung.

A. K. Balls, *Wissenswertes über die Enzyme*. Elementare Darst. der Wrkg. von Enzymen beim Aufbau lebender u. beim Abbau abgeernteter Pflanzen. (Food Ind. 20. 72. 222. 224. 226. 228. Febr. 1948. Bureau of Agric. and Industrial Chem.)

KALIX. 4200

Sigmund Schwimmer und A. K. Balls, *Kristallisierte α -Amylase aus Gerstenmalz*. Die Meth. beruht auf der Zerstörung der β -Amylase durch Erhitzen u. auf Adsorption der α -Amylase aus alkoh. Lsg. an rohe Stärke. Hierzu wird konz. Malzextrakt (PABST BREWING Co., Milwaukee) 10—15 Min. auf 70° erhitzt und heiß filtriert. Der durch 0,45 Sättigung mit (NH₄)₂SO₄ bei pH 5,6—6,0 erhaltene Nd. wird mit dem 5fachen Vol. einer 0,33 gesätt. Lsg. von (NH₄)₂SO₄ gewaschen, in mit CaSO₄ gesätt. W. suspendiert u. auf pH 5,6—6,0 gebracht. Der entstehende Nd. wird in 40%ig. A., der 2 g CaCl₂ je Liter enthält, bei +5° gelöst. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen CaSO₄ und Nachwaschen mit 40%ig. A. wird an Stärke adsorbiert nach SCHWIMMER (VII. Congr. internat. ind. Agr., Paris, 1. Q6—D 1948), indem die Stärke 1:1 mit Filter-Cel gemischt und die alkoh. Lsg. durch eine Säule hindurch gesaugt wird. Nach Waschen mit 40%ig. A. wird mit gesätt. Gipswasser eluiert. Nach nochmaligem Fällen mit 0,66 gesätt. Lsg. von (NH₄)₂SO₄ (pH 6,0), Filtrieren über Filter-Cel, Nachwaschen mit (NH₄)₂SO₄-Lsg. wird mit möglichst wenig halbesätt. Gipswasser extrahiert. Nach Einstellen auf pH 5,9—6,0 u. Zusatz von (NH₄)₂SO₄ erhält man bei 30° Kristalle. Diese enthalten 13,4% N, 0,01% P, 0,035% Fe; Asche = 0,64%, davon ca. 1/2 Ca. Die Aktivität in Einheiten je mg Protein-N war 67 mal höher als in Malzextrakt. (J. biol. Chemistry 176. 465—66. Okt. 1948. Albany, California, U. S. Dep. of Agriculture.) HESSE. 4210

Hans von Euler, Sif Edelö und Inger Gernow, *Zur Kenntnis der enzymatischen Hydroperoxydspaltung durch Pflanzenextrakte*. 2. Mitt. (1. vgl. Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. A 24. [1947.] Nr. 13.) In der 1. Mitt. war festgestellt, daß der Unterschied in den Werten für *Katalase* (I) in n. u. chlorophyldefekten Gerstenmutanten durch Hemmkörper bedingt sein kann. Durch Einw. von *Streptomycin* (II) auf keimende Samen von Gerste, Roggen, Spinat, Kresse können Pflanzen erhalten werden, die arm an *Chloro-*

phyll oder frei davon sind (BRACCO u. v. EULER). Auch hierbei wird eine Verminderung der I festgestellt. In n. Samen steigt der Geh. an I in den ersten Keimtagen stark u. fällt nach Erreichen eines Maximums wieder ab. (s. auch v. EULER, C. 1949. II. 224). Beim Keimen in Ggw. von II werden die Keimblätter fast völlig frei von Chlorophyll u. der Geh. an I sinkt auf $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ des Normalwertes. Auch bei Keimen unter Bestrahlen mit Röntgenstrahlen wird die Entw. der I gehemmt. Es scheint aber, daß der Wert nicht unter eine gewisse Grenze gehen darf, soll der Samen überhaupt am Leben bleiben. (Ark. Kom., Mineral. Geol. Ser. A. 26. Nr. 5. 1—10. Sept. 1948. Stockholm, Univ., Inst. für organ.-chem. Forschung.) HESSE. 4210

S. J. AJL und C. H. WERKMAN, *Enzymatische Fixierung von Kohlendioxyd in α -Ketoglutarinsäure*. Bei Unterss. über die heterotrophe CO₂-Assimilation (I) durch *B. coli* u. *B. lactis aerogenes* war gefunden worden, daß die C₆-Dicarbonsäuren α -Ketoglutarinsäure (II) u. Glutaminsäure die wachstumsfördernde Funktion von CO₂ wirksamer zu ersetzen vermochten als die übrigen Glieder u. Vorstufen des KREBSSCHEN Tricarbonsäurecyclus (vgl. AJL u. WERKMAN, C. 1949. II. 86). Es wurde vermutet, daß CO₂-fixierende Mechanismen neben der u. über die WOOD-WERKMAN-Rk. hinaus im Spiele sein könnten. Es gelang Vff. nunmehr, einen enzymat. katalysierten Austausch von ¹³C O₂ mit der α -Carboxylgruppe der II nachzuweisen u. damit einen neuen Typ der I (C₄ + C₁) aufzustellen. — Durch Zerreiben von *B. coli* mit Glaspulver u. folgende Extraktion mit Phosphatpuffer wurden zellfreie Enzymlgg. erhalten, die aerob II (0,0035 mol.) in Ggw. von Malonsäure (0,031 mol.) als Inhibitor weiteren *Bernsteinsäure* [III]-Abbaus zu III + CO₂ decarboxylierten (Phosphatpuffer p_H 6,8; 30,4°). Unter geeigneten Bedingungen (0,01 mol. II, 0,05 mol. Malonsäure, 0,07 mol. NaH¹³CO₃, 0,2 mol. Phosphatpuffer p_H 6,6; 30,4°; $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ Substratumsatz) vermag das gleiche Enzympräp. ¹³CO₂ in II zu fixieren (¹³C-Überschuß im α -Carboxyl der II maximal 0,372%, im NaH¹³CO₃ anfangs 3,113%), ähnlich wie dies früher von KRAMPITZ u. Mitarbeitern (C. 1944. I. 1185) für das Syst. Brenztraubensäure-Oxallessigsäure nachgewiesen u. als Beweis für die Reversibilität der Decarboxylierungs-Rk. gewertet worden war. Hier handelt es sich um das Reaktions-Syst.: HOOC·CH₂·CH₂·CO·¹³COOH + $\frac{1}{2}$ O₂ \rightleftharpoons HOOC·CH₂·CH₂·COOH + ¹³CO₂. Verss., eine Carboxylierung von III direkt nachzuweisen, scheiterten, was von den Vff. auf die hierfür ungünstige Gleichgewichtslage zurückgeführt wird. Da *Adenosintri-phosphat* die Fixierungs-Rk. begünstigt, wird intermediäre Bldg. einer phosphorylierten *Bernsteinsäure* angenommen. — Durch die beobachtete Rk. ist das letzte Glied des Citronensäure-Cyclus als reversibel erkannt worden. Da gerade in Bakterien eine Spaltung von Citronensäure in Oxallessigsäure + Essigsäure nachgewiesen ist, wird sein Vork. u. sein reversibles Funktionieren in Bakterien für möglich gehalten. (Proc. nat. Acad. Sci. USA 34. 491—98. 15/11. 1948. Ames, Iowa, Iowa Agric. Exp. Stat., Bacteriol. Sect.) FRANKE. 4210

M. Brenner, E. Sailer und V. Kocher, *Eine einfache enzymatische Methode zur Herstellung von d- und l-Tryptophan*. Im Anschluß an frühere Beobachtungen über die Einw. von Pankreasfermenten auf dl-Methioninisopropylester (C. 1949. II. 771) wird gezeigt, daß racem. Tryptophanmethylester durch Chymotrypsin „asymm.“ verseift wird. Es wird nur die l-Komponente gespalten. An Stelle von Chymotrypsin kann auch ein käufliches Pankreaspräparat der Novo TERAPEUTISK LAB. A./S., Kopenhagen, verwendet werden. Es wird der ölige d, l-Tryptophanmethylester (hergestellt nach KEMPE u. ABDERHALDEN, Hoppe Seylers Z. Physiol. Chem. 52. [1907] 214) bei 37° mit 5 Gew.-% W. + 2 Gew.-% Novo-Ferment kurze Zeit verrührt u. die homogene Lsg. bei 37° für 36 Stdn. stehen gelassen. Aus dem erstarrten Gemisch wird mit Ae. der unverseifte d-Ester mit Resten von unverseiftem l-Ester extrahiert u. die Behandlung wiederholt. Das in W. l-l-Tryptophan sowie das aus dem unverseiften d-Ester mit methanol. BaOH erhaltene d-Tryptophan werden über die „Nasylate“, das sind die Verbb. mit Naphthalin- β -sulfonsäure, krist. u. aus diesen durch Behandlung mit Diäthylamin in A. zerlegt. Tryptophan-Nasylate: d, l-Salz, C₁₁H₁₂O₂N₂, C₁₀H₇SO₃H. H₂O, F. 250—252° (Zers.); l-Salz F. 263—264° (Zers.). Das Kristallwasser wird bei höherer Temp. oder bei 70—80° im Hochvakuum leicht abgegeben. (Helv. chim. Acta 31. 1908—14. 1/12. 1948. Basel, Univ.) HESSE. 4210

F. Roulet und E. A. Zeller, *Über die Enzyme des Mycobacterium tuberculosis und anderer säurefester Bakterien*. 3. Mitt. *Über den enzymatischen Abbau von l-Peptiden durch säurefeste Bakterien*. (2. vgl. C. 1948. II. 616.) Bzgl. des Eiweißabbaues durch Tuberkelbacillen ist noch wenig bekannt. Dies liegt am Fehlen einer geeigneten Bestimmungsmeth. u. auch an der Schwierigkeit, die Enzyme aus den säurefesten Bakterien herauszulösen. Vff. wenden ein früher beschriebenes Prinzip (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. [1945.] C 6.) an: Das zu bestimmende Ferment wird durch ein

zweites zugesetztes „Meßferment“ erfaßt. Hier wird die Fähigkeit vieler Schlangengifte zur raschen Oxydation von zahlreichen l-Aminosäuren verwendet. Die *Ophio-l-aminosäureoxydase* greift wohl Aminosäuren, nicht aber Peptide an. Bei geeigneter Wahl von Peptid, Peptidase u. Oxydase bildet die manometr. leicht erfassbare Oxydationsgeschwindigkeit ein Maß für die Aktivität der Peptidase. Da die Peptidasen gleichzeitig eine Aktivierung erfahren, können sie in diesem Syst. auch in sehr geringen Mengen gemessen werden. Die Peptidasen lassen sich mit einem „Homogenizor“ nach POTTER leicht in Lsg. bringen. Die Bakterien weisen nach dieser Behandlung mkr. nur geringe Veränderungen auf. Alle anderen untersuchten Enzyme gehen dabei nicht in Lösung. Verss. zum Aufschluß mittels Ultraschall führten nicht zum Ziel. — Von den verschied. Substraten wird l-Leucylglycin am schnellsten hydrolysiert. — Mehrere Stämme von *Mycobacterium tuberculosis humanum* und ein Stamm von *Mycobacterium smegmatis* zerlegten die Peptide *Glycyl-l-leucin*, *l-Leucylglycin*, *l-Leucylglycylglycin*, *Glycyl-l-tyrosin*, *l-Leucyl-l-tyrosin* u. *Glycyl-l-tryptophan*. Die vier erstgenannten Substrate wurden auch als geeignet für je einen Stamm von *Mycobacterium tuberculosis bovinum* u. *Mycobacterium phloei* erkannt. Die drei erstgenannten Peptide scheinen durch drei verschied. Peptidasen angegriffen zu werden. — Es besteht eine enge Abhängigkeit zwischen Alter der Kulturen, Atmung der Bakterien u. Aktivität der Peptidase. Der Peptidabbau steigt mit zunehmender Intensität der Atmung der Bakterien. — In der Kulturflüssigkeit der Smegmabacillen läßt sich eine schwache Wrkg. gegen *Glycyl-l-glycin* nachweisen. (Helv. chim. Acta 31. 1915—26. 1/12. 1948. Basel, Univ.) HESSE. 4210

Emil L. Smith, Untersuchungen über Dipeptidasen. 2. Mitt. Einige Eigenschaften der *Glycyl-l-leucin-Dipeptidasen* der tierischen Gewebe. (1. vgl. C. 1949. II. 886.) Dipeptidasen aus menschlichem Uterus u. aus Rattenmuskel, welche *Glycyl-l-leucin* (I) spalten, werden durch Zn⁺⁺ aktiviert; die entsprechenden Enzyme des Kaninchenmuskels u. der Darmschleimhaut des Schweines werden durch Mn⁺⁺ aktiviert. Maximale Aktivität wird in allen Fällen in Phosphatpuffer erzielt, da dieser das Ca⁺⁺, welches starke Hemmung bewirken kann, bindet. — In Phosphatpuffer u. bei Aktivierung verläuft die Spaltung von I als Rk. erster Ordnung. Die Wrkg. ist der Konz. des z. Enzyms innerhalb eines weiten Bereiches proportional. — Für die ausgefüllte u. dialysierte Dipeptidase des Schweinedarmes verläuft die Aktivierung durch Mn⁺⁺ als Zeitreaktion. Für die Aktivität des Enzyms bei verschied. Konz. an Mn⁺⁺ besteht eine typ. Beziehung nach dem Massenwirkungsgesetz, mit einer scheinbaren Dissoziationskonstante von $1,8 \cdot 10^{-4}$. — Die zur Spaltung von I befähigten Enzyme besitzen die Spezifität der Dipeptidasen: Carbobenzoxyglycyl-l-leucin, Carbobenzoxyglycyl-l-leucinamid, sowie *Glycyl-l-leucinamid* werden nicht oder nur äußerst langsam gespalten. — Extrakte aus menschlichem Uterus u. aus Rattenmuskel enthalten ferner eine Endopeptidase, welche Carbobenzoxyglycyl-l-leucinamid langsam spaltet. Diese Spaltung wird nicht durch Metallionen aktiviert. (J. biol. Chemistry 176. 9—20. Okt. 1948.) HESSE. 4210

Emil L. Smith, Untersuchungen über Dipeptidasen. 3. Mitt. Hydrolyse von methylierten Peptiden; die Rolle von Kobalt bei der Wirkung der *Glycylglycin-Peptidase*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die nach der 1. Mitt. hergestellten Präpp. der *Glycylglycin-Dipeptidase* (I) aus menschlichem Uterus, Rattenmuskel u. Darmschleimhaut des Schweines vermögen auch Sarkosylglycin zu spalten. Beide Wrkkg. werden durch Co⁺⁺ aktiviert. Die Hydrolyse verläuft als Rk. erster Ordnung. Eine Spaltung von Glycylsarkosin oder N-Dimethylglycylglycin wurde nicht beobachtet. — Die *Glycyl-l-leucin-Dipeptidasen* aus Darmschleimhaut (durch Mn⁺⁺ aktivierbar) u. aus menschlichem Uterus (durch Co⁺⁺ aktivierbar) hydrolysieren auch das Sarkosyl-l-leucin. Auch diese Spaltung verläuft als Rk. erster Ordnung. — Co⁺⁺ ist zur Bldg. von Komplexen mit Glycylglycin u. Verwandten befähigt. Dies führt zusammen mit der aktivierenden Wrkg. von Co⁺⁺ bei der Enzymwrkg. zu der Auffassung, daß die Rolle der Metalle bei den Hydrolysen darin besteht, daß sie als Brücke bei der Bldg. der Enzym-Substratverb. wirken. Aus dieser Vorstellung ergibt sich auch, daß ein Teil der Spezifität des Enzyms in dieser Fähigkeit zur Komplexbldg. mit Substrat wie mit dem Proteinteil des Enzyms begründet ist. — *Sarkosyl-l-leucin*, C₉H₁₈O₃N₂, F. 187°; $\alpha_D^{21,4} = 30,4^\circ$ (2,2% in W.). — *N-Dimethylglycylglycinchlorhydrat*, C₈H₁₆O₃N₂Cl. F. 186—187°. (J. biol. Chemistry 176. 21—32. Okt. 1948. Salt Lake City, Univ. of Utah.) HESSE. 4210

Erich Maier und Hans Schaefer, Über Cholinesterase-Messungen. Nach Ansicht der Vff. sagen Messungen der *Serumcholinesterase* nichts über einen vegetativen Tonus aus, da prakt. *Acetylcholin* niemals in merklichen Mengen im Serum auftritt. Auch würde die *Serumesterase* unter physiolog. Bedingungen nur einen Bruchteil der Aktivität der *Erythrocytenesterase* besitzen. (Klin. Wschr. 26. 606—07. 1/10. 1948. Bad Nauheim, Kerckhoff-Inst.) JUNG. 4210

Charles A. Zittle, *Inhibitoren der Ribonucleinase*. Ribonuclease wird gehemmt durch Reagentien, welche mit Aminogruppen reagieren: HCHO, N-inhydrin, Phenylisocyanat. Ferner wirkt NaCl hemmend. (J. Franklin Inst. 246. 266—68. Sept. 1948.) HESSE. 4210

Sidney Weinhouse, Ruth H. Millington und Katherine F. Lewis, *Oxydation von Glucose durch Hefe, untersucht mit isotopem Kohlenstoff*. Nach LYNEN (vgl. C. 1943. I. 286) bzw. WEINHOUSE u. MILLINGTON (C. 1947. E. 60) erfolgt die Oxydation von Acetat durch Hefe auf dem Wege des Tricarbonsäurecyclus. Dies weist auf die Rolle der Essigsäure (I) (oder eines funktionellen Derivates) als Zwischenstufe des Kohlenhydrat- u. des Fettstoffwechsels in Tieren hin u. macht es wahrscheinlich, daß I auch bei Hefe als Zwischenstufe der Kohlenhydratoxydation. auftritt. Die Unters. dieser Frage erfolgte mit Acetat, welches mit ¹³C in der COOH-Gruppe markiert war. Dabei ergab sich, daß mindestens die Hälfte (wahrscheinlich mehr) der Glucose, die vollständiger Oxydation unterliegt, durch das Intermediärstadium der I geht. Der Tricarbonsäurecyclus ist der n. Weg der Glucose- bzw. Acetatoxydation. — Aufnahme von CO₂ erfolgt ebenfalls, ist aber von geringerer Bedeutung bei der Bldg. von Succinat aus Glucose. — Die erhaltenen Werte stehen in Einklang mit der Forderung, daß Gärung u. Oxydation der Glucose sich auf der Stufe des Acetaldehyds trennen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3680—83. Nov. 1948. Philadelphia, Pa., Temple Univ., Res. Inst. and Dep. of Chemistry.) HESSE. 4270

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Georges Knaysi, *Vorläufige Beobachtungen über die Keimung der Sporen von Bacillus mycoides in stickstofffreier Nährlösung und gewisse Eigenschaften der transparenten Zellen*. Die Zahl der Sporen von *Bacillus mycoides*, welche in einer Glucose-Acetatlsg. aufgingen, nahm mit dem Alter der Kultur, von der sie abgeerntet wurden, u. mit dem Alter der Sporensuspension ab. In frisch autoklavierten Legg. war sie größer; Spuren von KH₂PO₄ verbesserten das Keimungsvermögen. Bei zu alten Sporen wurde vorst. Effekt nicht mehr beobachtet. — Die sich entwickelnden vegetativen Zellen waren gramnegativ u. hochpermeabel für Neutralrot. Einige der nicht gekeimten Sporen hatten ebenfalls vegetativen Charakter angenommen (permeabel für Farbstoffe). (J. Bacteriol. 55. 753—57. Mai 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Labor. of Bacteriol.) IRRGANG. 4310

Keatha H. Krueger und W. H. Peterson, *Die Ernährungsbedürfnisse von Lactobacillus pentosus 124—2*. Für das Wachstum von *Lactobacillus pentosus 124—2* ist der Vitaminbedarf durch Biotin, Pantothenensäure u. Nicotinsäure gedeckt. In natürlichen Nährlsg. (Hefeeextrakt, Caseinhydrolysat) war das Wachstum besser als auf synthet. Nährböden. Wss. Auszug aus Malzkeimen ergab Wachstumsstimulation. Leberextrakt, Molke, Glutathion, Glutamin, Strepogenin zeigten keinen Einfluß. In Abwesenheit von Purinen u. Pyrimidinen wuchs der Organismus schwächer. Bei Fehlen von Valin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin oder Glutaminsäure in einer 20 Aminosäuren enthaltenden Nährlsg. war das Wachstum gehemmt. Mangel an Cystin, Threonin oder Alanin wirkte sich weniger stark aus. Tryptophan, Arginin, Asparaginsäure, Lysin, Histidin, Tyrosin, Serin, Prolin, Oxyprolin oder Methionin waren einzeln ohne Einfl. auf das Wachstum; dennoch wird ihre komplette Ggw. in der Nährlsg. für notwendig gehalten, um optimales Wachstum zu erhalten. (J. Bacteriol. 55. 683—91. Mai 1948. Madison, Wis., Univ., Dep. of Biochem.) IRRGANG. 4310

Frances E. Volz und Willis A. Gortner, *Das Verhalten von L. casei- und L. arabinosus-Kulturen im lyophilen Zustand*. Im Labor. kann das häufige Überimpfen der Kulturen durch Aufbewahren der durch Einfrieren dehydratisierten Kulturen (Lyophilisieren) ersetzt werden. Nach dem Lyophilisieren behielten Kulturen von *Lactobacillus arabinosus* bei Lagerung über 12 Monate ihr ursprüngliches Säurebildungsvermögen. Die nicht flockigen, harzartigen trockenen Kulturen zeigten eine geringe Verminderung ihres Säurebildungsvermögens bei höheren Niacin-Konzentrationen. Bei allen lyophilisierten Kulturen von *Lactobacillus casei* nahm die Säurebldg. in den beiden ersten Monaten ab u. blieb dann 12 Monate konstant, dann trat wieder ein geringer Abfall in der Säurebldg. ein. Nach Nährbodenwechsel wurde die Säurebldg. wieder vermehrt aber nicht bis zu den ursprünglichen Werten. Der Einfl. von Riboflavin auf das Säurebildungsvermögen von *L. casei* wird besprochen. (Arch. Biochemistry 17. 141—48. April 1948. New York, Ithaca, Cornell-Univ., School of Nutrition.) CARLS. 4310

Seymour Korke und Severo Ochoa, *Adaptative Umwandlung von Malat in Lactat und Kohlendioxyd durch Lactobacillus arabinosus*. Nach unveröffentlichten Verss. wird beim Züchten von *Lactobacillus arabinosus* auf Nährböden, welche neben Salzen, Vitaminen, Aminosäuren u. Glucose auch Äpfelsäure enthalten, die Äpfelsäure unter Bldg. von CO₂ quantitativ in Milchsäure übergeführt. Die Wrkg. ist bei Mangel an

Biotin sehr herabgesetzt. Es muß ein adaptativ gebildetes Enzymsyst. vorhanden sein. Dieses konnte extrahiert u. näher untersucht werden. — Extrakte aus mit Aceton hergestelltem Pulver von I können gut zur quantitativen Best. von Äpfelsäure verwendet werden. (J. biol. Chemistry 176. 463—64. Okt. 1948. New York, Univ., Coll. of Med.)

HESSE. 4320

Esther W. Squire und Edward N. Squire, *Die Wirkung von Sterinen auf das bakterielle Wachstum. Cholesterin* (I) (0,1%) hemmte oder verbesserte das Wachstum verschied. gramnegativer Organismen, war aber wirkungslos gegen grampositive. Derivv., die sich von I durch Ersatz der OH-Gruppe durch Halogene oder andere Substituenten ableiten, beeinflussen das Wachstum verschieden. (J. Bacteriol. 55. 766—67. Mai 1948. Chicago, Ill., Mundelein Coll., Dep. of Biol.)

IRRGANG. 4330

Heinrich Waelsch, Blanche A. Prescott und Ernest Borek, *Die Rolle des Bicarbonats beim Glutaminsäurestoffwechsel von Lactobacillus arabinosus*. In Ggw. von $0,82 \cdot 10^{-3}$ Mol Glutaminsäure (I) wird das Wachstum von *Lactobacillus arabinosus* bei pH 5,7 durch Oxallessigsäure in einer Konz. von $24 \cdot 10^{-3}$ Mol gehemmt, während bei pH 7,7 zur vollständigen Wachstumshemmung bereits eine Konz. von $6 \cdot 10^{-3}$ ausreichte. Diese Hemmung kann durch eine Erhöhung der I-Konz. auf das vierfache ($3,2 \cdot 10^{-3}$ Mol) oder Zugabe von $7 \cdot 10^{-5}$ Mol Glutamin aufgehoben werden. Dabei ist die enthemmende Wrkg. der I nicht auf eine bloße Wachstumsbeschleunigung zurückzuführen. — Da sich die Oxallessigsäure in kürzerer Zeit auch in Abwesenheit von Bakterien zers., die Hemmwrgk. aber 20 Std. anhält, ist es nicht wahrscheinlich, daß Oxallessigsäure selbst für diese Wachstumshemmung verantwortlich zu machen ist. Es scheint vielmehr so zu sein, daß die Wachstumshemmung von *Lactobac. arabinosus* durch gebildete $NaHCO_3$ verursacht wird. Dabei wird das CO_2 durch den Zerfall der Oxallessigsäure geliefert. $NaHCO_3$ hemmt bei obiger Konz. von I in der Nährlsg. das Wachstum bei einer Konz. von $9,5 \cdot 10^{-3}$ (0,8 mg/cm³) bei pH 7,4. Bei pH 6,3 ist eine Menge von 2,8—3,6 mg $NaHCO_3$ dazu notwendig. $NaHCO_3$ scheint die Amidierung von I zu blockieren, da durch Zugabe von Spuren von Glutamin ($0,4 \gamma/cm^3 = 2,7 \cdot 10^{-6}$ Mol) die Hemmung aufgehoben wird. Durch die Konz. von $NaHCO_3$ wird die Verwertung der I entweder in Richtung Amidierung oder Desamidierung gelenkt. (J. biol. Chemistry 172. 343—44. Jan. 1948. New York, Columbia, Univ., Dep. of Biochem. u. Coll. of Physic. and Surgeons.)

IRRGANG. 4330

Ju. O. Gabel, *Chemie der Antibiotica*. Zusammenfassender Bericht über die wichtigsten Gruppen u. Vertreter der antibiot. Wirkstoffe: Chinone, γ -Pyronderivv., Pyrazinderivv., Gliotoxin, Streptomycin, Penicillin, Allicin, Polypeptide; Erörterung des Wirkungsmechanismus. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 17. 565—77. Sept./Okt. 1948. Charkow.)

K. MAIER. 4340

F. Lieben, *Einige Ergebnisse der Virusforschung*. Überblick. (Österr. Chemiker-Ztg. 49. 57—60. März/April 1948. New York, Mount Sinai Hosp.)

ROTTER. 4374

F. Lieben, *Über antagonistische Stoffe und ihre Wirkungen in der Biochemie*. Überblick. (Vgl. vorst. Ref.) (Österr. Chemiker-Ztg. 49. 224—27. Dez. 1948.)

ROTTER. 4374

T. H. Thung, *Mutation und Prämunität*. In vielen Fällen entsteht eine Virusrasse durch Mutation aus einer anderen. Mutationen in vivo erfolgen u. a. durch Wärmebehandlung einer Pflanze, in der sich ein Keim im Vermehrungsstadium befindet. Der Begriff „Prämunität“ (von „prämunition“ = Sicherung) betrifft den Zustand eines genesenen Patienten, der die Infektion noch latent in sich trägt u. in diesem Zustand gegen eine neue Infektion gesichert ist. In Pflanzen können gewisse Viruskrankheiten diese Prämunität hinsichtlich anderer Viruskrankheiten entstehen lassen, wobei man zwischen örtlicher u. allg. Prämunität unterscheidet. Das prämunisierende Vermögen ist für die verschied. Viruskrankheiten nicht gleich, sondern zeigt eine gewisse Abstufung. Manche Viren bilden sich im Pflanzengewebe nebeneinander, können aber durch andere an der Bldg. gehindert werden. Andere Viren können sich nur allein vermehren. Die Synth. des klass. Tabakmosaikvirus in der Pflanze kann in 2 Formen mit verschied. Infektionsvermögen vor sich gehen; der Keim mit geringerem Infektionsvermögen besteht aus größeren Teilchen. Es wird die Auffassung vertreten, daß Tabakmosaikviren, die aus Teilchen von 200 $m\mu$ bestehen, das höchste Infektionsvermögen aufweisen. Eine Anhäufung zu längeren Stäbchen oder eine Brechung in Stäbchen, die kürzer als 280 $m\mu$ sind, führt zu Herabsetzung des Infektionsvermögens. (Chem. Weekbl. 44. 390. 10/7. 1948.)

WESLY. 4374

E₄. Pflanzenchemie. Pflanzenphysiologie. Pflanzenpathologie.

R. Scott Russell, *Die Wirkung von arktischem und Hochgebirgsklima auf den Kohlenhydratgehalt von Oxyria digyna*. Die Vegetation auf der Insel Jan Mayen u. auf dem

Karakorum in Höhen von 12—15000 Fuß ist sehr ähnlich, z. B. findet sich an beiden Stellen *Oxyria digyna*. Vgl. verglich den Kohlenhydratgeh. in ausgewachsenen Blättern dieser Pflanze an den beiden Fundorten: der Gesamtgeh., das Verhältnis reduzierender Zucker zu Gesamtzucker u. die täglichen Schwankungen zeigten große Übereinstimmung. Aus den nicht abgeschlossenen Verss. läßt sich schon folgern, daß das Gleichgewicht zwischen Bldg. u. Verwertung der Kohlenhydrate an beiden Orten gleich ist trotz der Unterschiede in den täglichen klimat. Schwankungen. Auffallenderweise übt das ununterbrochene Tageslicht (von geringer Intensität!) in der Arktis keine bes. Wrkg. aus. Die Verschiedenheit der Temp.-Schwankungen beeinflußt nur die Art, nicht die Gesamtmenge der Kohlenhydrate. (J. Ecology 36. 91—95. Juli 1948. Oxford, Univ., Dep. of Agriculture.)

ERXLEBEN. 4404

Eugene F. Jansen, *Die Isolierung und Identifizierung von 2.2'-Dithioisobuttersäure aus Asparagus*. Aus Butanolextrakten von *Asparagus* konnte nach Red. mit metall. Na 2.2'-Dithioisobuttersäure (I) isoliert werden. Strukturbeweis: Behandlung mit RANEY-Ni lieferte Isobuttersäure, die als *p*-Phenacyl ester isoliert wurde; mit Formaldehyd entstand 1.3-Dithian-5-carbonsäure; mit Methyljodid in fl. NH₃ wurde aus dem Na-Salz der red., aus *Asparagus* extrahierten Disulfidverb. Dimethyl-2.2'-dithioisobuttersäure (II) erhalten. II wurde mit einem synthet. Präp. aus Glycerin-dichlorhydrin identifiziert.

Versuche: 40 kg Spargelkonzentrat mit 40 kg H₂O verd., bei p_H 4,5 mit 30 kg Butanol 20 Min. geschüttelt, zentrifugiert; Butanolextrakt mit verd. NaHCO₃ ausgezogen, daraus nach Ansäuern wieder in Butanol aufgenommen, in vacuo auf 270 cm³ konz., mit 1300 cm³ Bzl. verd., Lsg. mit Bicarbonat extrahiert, dieses nach Ansäuern (p_H 2) mit Ae. ausgezogen, Ae. konzentriert. 31,7 g Disulfidverb. (III). Reduktion: 175 cm³ fl. NH₃ + 4,1 g III in 13 cm³ Ae., dazu allmählich Na bis zur bleibenden Blaufärbung. Nach Verdunsten des NH₃ Rückstand in HCl aufgenommen, mit PAe. extrahiert, längere Zeit in PAe. bei —18° stehen gelassen. C₄H₅O₂S₂, farblose Kristalle, F. 61—62°. — Rk. mit Formaldehyd: Nach ARMSTRONG u. DU VIGNEAUD (J. biol. Chemistry 168. [1947.] 373) C₆H₁₂O₂S₂, F. 146—148°, Nadeln (aus H₂O). — Entschwefelung: Nach MOZINGO, WOLF, HARRIS u. FOLKERS (vgl. C. 1945. I. 1238) mit RANEY-Ni. Das rohe Reaktionsprod. wurde mit *p*-Phenylphenacylbromid in A. in den Ester übergeführt. — *p*-Phenylphenacyl ester der Isobuttersäure, C₁₈H₁₈O₂, F. 88—90°. — Darst. von II: Red. III (4,5 mg) wurde in fl. NH₃ mit 15 cm³ Methyljodid versetzt. Nach Verdunsten des NH₃ Rückstand in HCl aufgenommen, eingedampft in vacuo, mit 400 cm³ Bzl. extrahiert. Nach Entfernung des Bzl. wurde das verbleibende Öl aus PAe. bei —18° kristallisiert. C₆H₁₂O₂S₂, F. 23,5—25°. Misch.-F. mit synthet. II (nach GLATTFELD u. SCHNEIDER, C. 1939. I. 636): 23,5—25°. (J. biol. Chemistry 176. 657—64. Nov. 1948. Albany, Calif., Unit. Stat. Dep. of Agricult., Enzyme Res. Div., Bureau of Agricult. and Industr. Chem., Agricult. Res. Administration.)

ERXLEBEN. 4420

Victor Plouvier, *Über das Vorkommen von Hexiten und von Saccharose bei einigen Sapindales*. Vgl. untersuchte Vertreter verschied. Familien, die zu den Sapindales gehören, auf ihren Geh. an Zucker u. Hexiten. Saccharose ließ sich aus zahlreichen dieser Pflanzen extrahieren, Dulcitol wurde in mehreren Celastraceen u. Quebrachit in einer Sapindaceae gefunden. Aus 2 Coriariaceen wurde ein wahrscheinlich bisher unbekannter reduzierender Zucker in krist. Form isoliert. (Vgl. auch C. 1947. 1587.) (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 85—87. 5/7. 1948.)

ERXLEBEN. 4420

S. Bartlett, S. J. Folley, S. J. Rowland, D. H. Curnow und Sylvia A. Simpson, *Oestrogene Stoffe in Gras und ihre mutmaßlichen Wirkungen auf die Milchsekretion*. Die Milchsekretion der Kühe nimmt mit Beginn der Weidezeit in einem Maße zu, das nicht nur durch den höheren Nährwert des frischen Grases erklärbar ist. Vgl. vermuteten daher im jungen Gras einen sekretionsfördernden Stoff hormonaler oder vitaminartiger Natur. Unterss. an austral. Schafen (BENNETTS, UNDERWOOD u. SHIER, Austral. veterin. J. 22. [1946.] 2 u. CURNOW, ROBINSON u. UNDERWOOD, Austral. J. exp. Biol. med. Sci., 26. [1948.] 171) hatten gezeigt, daß durch den Oestrongeh. frischen Klees histolog. Veränderungen an den Sexualorganen der Tiere auftraten. Auch frisches Gras engl. Weiden zeigte im Mäusetest deutlichen Geh. an oestrogenen Stoffen. (Nature [London] 162. 845. 27/11. 1948. Shinfield, Nat. Inst. f. Res. in Dairying, u. London, Middlesex Hosp., Courtauld Inst. of Biochem.)

ERXLEBEN. 4420

Chloe Klatzkin, F. W. Norris und F. Wokes, *Nicotinsäure in Getreidearten*. 2. Mitt. *Der Einfluß der Verwendung verschiedener Vergleichslösungen auf die chemischen Untersuchungen*. (1. vgl. C. 1949. I. 80.) Beim Keimen von Hafer findet ein bedeutender Anstieg der Nicotinsäure statt. Die chem. Bestimmungen ergaben nur 50—100% höhere Werte, als mikrobiol. Methoden. Bes. die Schale enthält störende Stoffe. Die

zur Vermeidung der Störung vorgeschlagene Meth. zur Behandlung der Vergleichsproben konnte bei Mais keine Verbesserung der Übereinstimmung mit den mikrobiol. Werten herbeiführen. (Biochemic. J. 43. LVI. 1948. Birmingham, Univ., Ovaltine Res. Labor. u. Dep. of Industrial Fermentation.) LOCH. 4425

F. Wokes und R. Melville, *Vitamin C in der Walnuß (Juglans regia)*. In verschied. Stadien der Entw. wurden *Vitamin C* (I)-Bestimmungen der Blätter, Zweige, Knospen, Früchte u. Nüsse des Walnußbaumes gemacht. Die einzelnen Gewebe wurden differenziert untersucht. Im Endokarp der Früchte wurde der höchste Geh. mit etwa 2000—3000 mg % gefunden. In den Blättern war das Mesophyll am vitaminreichsten. I scheint in den Früchten bei der Bldg. von Lignin eine Rolle zu spielen u. wird in der Hauptsache in den zur Photosynth. fähigen Zentren der Blätter gebildet. (Biochemic J. 43. 585—92. 1948. King's Langley, Herts., Ovaltine Res. Labors. u. Kew, Roy. Bot. Gardens.) LOCH. 4425

Thérèse Terroine, *Der Verlauf der Nicotinsynthese während der Keimung. Gibt es einen Übergang Tryptophan—Nicotinsäure?* (Vgl. C. 1947. 738.) Vf. prüfte die Wrkg. von Tryptophan (I)-Zusätzen bei keimendem *Phaseolus multiflorus*. Die Vermutung, daß I als Vorstufe für die Bldg. von Nicotinsäure (II) dienen könnte, wie das für den Tier. Organismus nachgewiesen ist, wurde hier nicht bestätigt. Der II-Geh. der jungen Pflänzchen wies zwar ziemliche Schwankungen auf, übertraf den der Kontrollen jedoch nicht einwandfrei. Ehe jedoch die Bedeutung von I für die Synth. von II endgültig verneint wird, müßte noch der Einfl. von Pyridoxin geprüft werden, das beim Tier die Umwandlung von I in II fördert. (Vgl. TERROINE u. DESVEAUX-CHABROL, Arch. Sci. Physiol. 1. [1947.] 117.) (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 511—12. 9/2. 1948.) ERKLEBEN. 4455

A. W. Peterburgski, *Über die Ernährung der Pflanzen in Abwesenheit löslicher Salze*. Durch Verss. an Gerste, Hafer, Sonnenblume u. Weizen wurde festgestellt, daß Pflanzen Nährstoffe aus adsorbiertem Zustand in Abwesenheit lösl. Salze aufzunehmen vermögen. Weizenkeime konnten auf diese Weise zur vollständigen Reife gebracht werden. Da durch Verss. nachgewiesen wurde, daß durch eine Hydrolyse von unlösl. Mineralien, die unabhängig von der Lebenstätigkeit der Wurzeln vor sich geht, nur eine in keiner Weise zur Pflanzenernährung ausreichende Menge von Kationen entsteht, so wird vermutet, daß die Aufnahme von Ionen aus fester Phase durch das Wurzelsystem der Pflanzen unmittelbar durch Einw. der aus dem ausgeatmeten CO₂ entstehenden H₂u. HCO₃⁻-Ionen ermöglicht wird. Als Adsorbens wurde Permutit (Amberlit) verwandt. Die Aufnahme an den einzelnen Nährstoffen aus adsorbiertem Zustand u. aus wss. Lsg. durch Weizen betrug in Milliäquivalenten: N 8,19 (18,30); K 4,83 (12,35); Ca 2,24 (7,16); Mg 1,40 (2,35); SO₄ 3,25 (6,03); P₂O₅ 4,12 (6,95). (Советская Агрономия [Sowjet. Landwirtschaftskunde] 6. Nr. 7. 63—71. Juli 1948.)

FÖRSTER. 4470

P. F. Plessetzki und I. Ch. Schidenko, *Einfluß der Ernährungsbedingungen auf die Ausbildung der Eigenschaften von Hybridsämlingen der Birne*. Darlegung des großen Einfl. der Ernährung auf den Beginn des Fruchttragens, der Größe u. Form der Früchte, wie auch bes. auf den Geschmack. (Агробиология [Agrobiologie] 1948. Nr. 4. 57—71. Juli/Aug. Gorodischtsche (Gebiet Kiew), Mlejewsker Wiss. Forschungsstat. für Obstbau.)

FÖRSTER. 4470

E₅. Tierchemie. Tierphysiologie. Tierpathologie.

R. Gärtner, *Über körpereigene Wirkstoffe der Haussäugetiere*. Unterss. über den Fe- u. Cu-Geh. von Blutserum u. Milch bei Kühen in Abhängigkeit von Fütterung u. Lactationsdauer. Für den Fe-Geh. des Serums lassen sich keine Beziehungen erkennen; der der Milch wird durch Grünfütter erhöht. Der Cu-Geh. des Serums u. der Milch steigt mit der Lactationsdauer. (Züchtungskunde 20. 1—10. April 1948.)

MASSMANN. 4510

T. W. Goodwin und S. Srisukh, *Die Carolinoide des Heuschreckeninteguments*. Der Farbstoff der Hypodermis der Heuschreckenarten *Locusta migratoria migratoroides* R u. F. u. *Schistocerca gregaria* ist in allen Entwicklungsstadien bis zur Geschlechtsreife *Astaxanthin* (I). Es wird vom Insekt selbst gebildet u. nicht mit dem Futter (Gras) aufgenommen. Von der Geschlechtsreife an wird es vom β -Carotin (II) verdrängt, das immer in den Fettgeweben des Insekts vorhanden ist. Daneben scheint noch *Acridioxanthin* aufzutreten. In den Augen der Heuschrecken bleibt das I auch nach Eintritt der Geschlechtsreife erhalten. In den Gonaden u. Fettgeweben scheint neben II auch α -Carotin in geringer Menge aufzutreten. Xanthophyll wurde nicht gefunden. I ist

bisher nur in der Retina u. den Augenfarbstoffen der Vögel u. in Crustaceen aufgefunden worden. (Nature [London] 161. 525—26. 3/4. 1948. Liverpool, Univ.) OHLE. 4520

M. K. Salah und R. A. Morton, *Kristallisiertes Retinen₂*. Die von Vff. u. STUBBS (Biochemic. J. 40. [1945] LIX) ausgeführte Darst. von *Retinen₂* (I) aus dem Unversehbaren von Dorschlebertran wurde mit 2 kg Ausgangsmaterial wiederholt. Das krist. I (C₂₀H₂₈O) war spektroskop. fast ident. mit dem früheren Prod., F. jedoch 77° (früher 61°). Vff. vermuten Dimorphismus oder cis-trans-Isomerie. Sie bestimmten die Lage des Absorptionsmaximums für verschied. Lösungsmittel. (Biochemic. J. 43. LVI bis LVII. 1948. Liverpool, Univ., Biochemic. Dep.) ERKLEBEN. 4520

Paul Pincus, *Beziehung des Zahnschmelzproteins zur Zahncaries*. Aus dem Dentin wurde eine Substanz isoliert, die nach qualitativen Rkk. der *Chondroitinschwefelsäure* gleich. Durch einen gramnegativen Bacillus konnte aus ihr Sulfat quantitativ abgespalten werden. Da das Zahnschmelzprotein ein Mucoprotein zu sein scheint, wird als Mechanismus der Cariesentstehung die Abspaltung von Sulfat aus dem die hexagonalen Prismen des Schmelzes umgebenden Protein mit Auflösung der Prismen durch Überführung des sehr schlecht lösl. Ca-Phosphats in das besser lösl. Sulfat angenommen. (Nature [London] 161. 1014. 26/6. 1948. London, Middlesex Hospital.) KRESE. 4525

H. Hofmann, *Über jahreszeitliche Schwankungen der Permeabilität tierischer Membranen*. An Bauchhaut, Herzmuskel, Magen- u. Darmschleimhaut von *Rana esculenta* wurde festgestellt, daß die Zellgrenzflächendurchlässigkeit ihr Maximum etwa im August hat, in den Wintermonaten aber signifikant absinkt. Zur Laichzeit steigt die Permeabilität an, bei gleichzeitig vergrößerter Streuung der Mittelwerte. Im Zusammenhang mit diesen Befunden werden jahreszeitliche Schwankungen der Giftempfindlichkeit tier. Organe diskutiert. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 205. 216—22. 1948. Leipzig, Univ., Physiol. Inst.) E. LEHMANN. 4550

J. Philippe, *Latente Azotämie bei Asthmatikern*. Mitt. über 22 Fälle, bei denen mit *Xanthhydrol* n. (0,28 g) mit *Hypobromit* (durch Zers. von Polypeptiden, Aminosäuren usw.) stark überhöhte N-Werte (0,48—0,84 g) gefunden werden. (Presse méd. 56. 259. 3/4. 1948.) HANNS SCHMIDT. 4551

H. A. Heinsen, *Untersuchungen über die Salicylsäurereaktion in der Rheumadiagnostik*. 1. Mitt. *Über die Salicylsäurereaktion bei rheumatischen Herzerkrankungen*. Vfr. erprobte die von MESTER entwickelte, als spezif. für Rheumatismus gedachte Salicylsäure-Rk. (Leukocytensturz 30—60 Min. nach intracutaner Injektion einer 0,1% ig. Lsg.) in der Modifikation nach SCHROEDER an 67 Patienten mit rheumat. Herzerkrankungen. Meth.: 5 intracutane Quaddeln je 0,2 ccm einer Mischung von 0,2% ig. *Salicylsäure* (I) mit 3% ig. Novocain-Lsg. 1:1 an der Beugeseite des Unterarms; Leukocytenzählung vor u. 30 Min. nach Injektion; Blutentnahme aus der gleichen Fingerbeere des gleichen Armes. Ein positives Resultat (Senkung um mehr als 15%) ergab sich im allg. bei Endocarditiden, bei Herzklappenfehlern fiel die Probe meist negativ aus. Es fanden sich jedoch in beiden Fällen Versager, deren Ursache nicht eindeutig zu ermitteln war. Bei rheumat. Arthritiden wurde nach I-Injektion sehr häufig im Differentialblutbild Vermehrung der Lymphocyten u. Eosinophilen beobachtet, während dieser Befund bei Endocarditiden nur selten gemacht wurde. Die Frage der Spezifität der Probe u. ihr Mechanismus als anaphylakt. Rk. werden diskutiert. (Dtsch. Arch. klin. Med. 193. 247—63. 1948. Göttingen.) E. LEHMANN. 4551

Clara M. Szego und Sidney Roberts, *Hypophysen-Nebennierenrindenantagonismus gegenüber der östrogenen Stimulierung des Uterus bei der ovariektomierten Ratte*. Zwischen der Sensibilität des Rattenuterus gegen östrogene Stimulierung u. der Funktion der Nebennierenrinde (NNR) besteht ein deutlicher Antagonismus. Die n. Sekretion der NNR hemmt diese Sensibilität, die nach Adrenalektomie ansteigt. Wird die Abgabe von NNR-Hormon durch Zuführung von corticotropem Hormon der Hypophyse gesteigert oder der Hormonspiegel des Blutes durch intravenöse Verabfolgung von Corticosteron erhöht, so sinkt die Ansprechbarkeit des Uterus ab. Nach einfachen Eiweißkörpern, wie Casein u. Lactalbumin, traten keine Veränderungen ein. Die nach Hepatektomie beobachtete starke Hemmung der Uterussensibilität konnte nicht durch vorangehende Adrenalektomie verhindert werden, ein Zeichen, daß neben der NNR weitere Faktoren an der Hemmung beteiligt sind. (Amer. J. Physiol. 152. 131—40. 1/1. 1948. Shrewsbury, Mass., Found. f. Exp. Biol.) KRONEBERG. 4558

Gerhard Venzmer, *Psychische Wirkungen der Keimdrüsenhormone*. Allg. verständliche Abhandlung über die stimulierende Wrkg. männlicher u. weiblicher Sexualhormone. Es wird festgestellt, daß die psych. Wrkkg. bei Frauen durch *Östradiol-Präp.* ausgelöst werden, nach synthet. *Stilben-Derivv.* aber nicht auftreten, während der somat. Effekt in beiden Fällen gleicherweise zu verzeichnen ist. (Hippokrates 19. 279—84. Sept. 1948. Stuttgart-Degerloch.) E. LEHMANN. 4559

Ernst Laqueur, *Lokale Anwendung von Sexualhormonen. Eine Anregung.* Vf. schlägt lokale therapeut. Anwendung vor (Cervix, Portio bei Amenorrhöe, Testikel bei Sterilität des Mannes), deren starke Wrkgg. bei Anwendung eines Bruchteils der bei parenteraler Applikation gebräuchlichen bzw. erforderlichen Dosen aus der Literatur bekannt sind. Der Nachteil, daß nur ein kleiner Teil an die Gonaden, ein anderer (schädlich wirkender Teil) aber an die Hypophyse gelangt, würde bei der vorgeschlagenen Applikationsart vermieden werden. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 205. 302—04. 1948. Amsterdam, Univ., Pharmako-Therapeut. Labor.)

E. LEHMANN. 4559

G. Damm, *Erfahrungen mit der Behandlung durch Cyren A-Implantation.* Implantationsbehandlung von 56 Patienten mit *Cyren A* bewährte sich durchweg gut bei peripheren Durchblutungsstörungen, Ulcus duodeni u. ventriculi, klimakter. Ausfallerscheinungen, Altersbeschwerden der Männer, Prostatahypertrophien. Die Wrkg. eines 10 mg-Preßlings hält etwa 3 Monate vor. (Dtsch. Gesundheitswes. 3. 557—60. 15/9. 1948. Halle, Univ., Med. Poliklin.)

E. LEHMANN. 4559

F. Reitman, *Steroidstoffwechsel und Vorderlappen.* An 12 weiblichen geschlechtsreifen Patienten mit bilateraler präfrontaler Leukotomie wurde die Ausschcheidung der 17-Ketosteroide untersucht u. gefunden, daß die postoperativen Werte gegenüber den entsprechenden präoperativen um durchschnittlich 29% erniedrigt sind; diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu den Ergebnissen von HEMPHILL u. Mitarbeitern (J. ment. Sci. 88. 554). Diese quantitativen Variationen des Effektes werden unterschiedlichen Operationsmethoden zugeschrieben. Daß jedoch Beziehungen zwischen Vorderlappen u. Steroidstoffwechsel bestehen, findet sich bestätigt u. wird durch die Annahme nervöser Bahnen zwischen Vorderlappen u. Hypothalamus erklärt, auf welchen eine Hemmung der Hypophysensekretion übertragen wird, womit sek. die Verminderung der Nebennierenrinden-Aktivität verbunden ist. — Auf Stimulantia reagieren Personen mit Vorderlappenverletzungen in gleicher Weise wie Gesunde: Hypophysenextrakt, sowie eine Erythem erzeugende Dosis UV-Bestrahlung führen bei beiden Gruppen zu vermehrter Steroidexkretion, während *Prostigmin* sie verringert. (Brit. med. J. 1948. II. 1064. 18/12. Coulsdon, Surrey, Netherne Hosp.)

DYRENFURTH. 4560

E. B. Verney, *Die Hemmung der Wasserdiurese durch Erhöhung des osmotischen Druckes im Carotisplasma und ihre Vermittlung über die Neurohypophyse.* Ausgehend von der Hypothese, daß Wasserdiurese durch Hemmung der Sekretion einer antidiuret. Substanz in der Hypophyse bedingt ist, u. daß diese Sekretion durch den osmot. Druck im Plasma des arteriellen Blutes gesteuert wird, wird an Hunden der Einfl. des osmot. Druckes im Carotisplasma auf die Nierenausscheidung während der Wasserdiurese untersucht. Ergebnisse: 1. Injektion isoton. Lsgg. von verschied. Temp. in die Carotis u. von hyperton. Lsgg. in eine Vene beeinflußt die Harnausscheidung nicht. 2. Injektion hyperton. Lsgg. von NaCl bzw. Na₂SO₄ bzw. Glucose in die Carotis wirkt hemmend. 3. Nach Entfernung des Hypophysenhinterlappens (HHL) bleibt dieser Effekt aus. 4. Intravenöse Injektion von HHL-Extrakt ruft ihn wieder hervor. 5. Nach Beendigung einer Dauerinfusion hyperton. NaCl-Lsg. in die Carotis setzt der Harnfluß wieder ein; demnach wird die Bldg. der antidiuret. HHL-Substanz durch Abfall der Blutchloride u. anschließende Dämpfung der Aktivität der „Osmorezeptoren“ gehemmt. — Folgerungen: Die Wasserdiurese kann als „physiolog. Diabetes insipidus“ bezeichnet werden; die Freisetzung des antidiuret. Sekrets der Neurohypophyse, eines Hormons im vollen physiolog. Sinne, wird durch die jeweilige Konz. der Chloride (bzw. anderer osmot. wirksamer Substanzen) im Plasma des arteriellen Blutes gesteuert. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 205. 387—92. 1948. Cambridge, Univ.)

E. LEHMANN. 4560

Friedrich Bahner und Anneliese Weygand, *Das Verhalten des thyreotropen Hormons beim spontanen Myxödem.* Durch fraktionierte Acetonfällung des Vollserums wird nach Beseitigung der Hauptmenge Eiweiß ein Nd. erhalten, der thyreotropes Hormon (I) enthält; dieser Nd. wird in NaCl-Lsg. Meerschweinchen subcutan injiziert; nach 5 Tagen wird am histolog. Bild der Schilddrüse der Tiere der Geh. an I getestet. An 6 Fällen von spontanem Myxödem wird festgestellt, daß bei dieser Krankheit (spontan u. postoperativ) keine I-Vermehrung im Serum vorliegt; diese wurde nur in einem der Fälle (Schilddrüsen-Destruction relativ kurzer Dauer) beobachtet. Eine Akromegalie als Kontrollfall zeigte I-Vermehrung im Serum. Pathogenese u. Diagnostik des spontanen Myxödems werden diskutiert. (Dtsch. Arch. klin. Med. 193. 288—301. 1948. Heidelberg, Univ., Med. Poliklin.)

E. LEHMANN. 4560

Leslie L. Bennett, Ruth E. Kreiss, Choh Hao Li und Herbert M. Evans, *Produktion von Ketonkörpern durch Wachstums- und adrenocorticotrope Hormone.* Es wird versucht,

ursächliche Faktoren für die bekannte ketogene Wrkg. von Hypophysenvorderlappen-extrakten aufzufinden. Zu diesem Zweck werden Ratten mit *Hypophysenvorderlappengesamlextrakt* (I) sowie *Wachstumsfaktor* (II) u. *corticotropem Hormon* (III), das durch bes. Fraktionierung von I gewonnen wurde, behandelt. 54 mg I führen zu deutlicher Ketonurie, 13 mg sind ohne Effekt. Nach 2 mg II oder III ist die Ketonurie größer als nach 54 mg I. Daraus wird geschlossen, daß II u. III wesentliche Faktoren für die ketogene Wrkg. von I sind. Das lactogene Hormon des Hypophysenvorderlappens verursachte keine erhöhte Ketonurie. Prinzipiell die gleichen Verhältnisse lagen im Blute vor, so daß eine Veränderung der Nierenschwelle nicht in Betracht kommt. Der negative Befund mit lactogenem Hormon zeigt ferner an, daß die Ketonurie nach II u. III nicht Folge eines unspezif. Eiweißeffektes sein kann. Zur Beantwortung der Frage, ob Überproduktion oder verminderter Umsatz Ursache der Ketonkörpererhöhung in Blut und Harn sind, wurden Verss. an eviscerierten nephrektomierten Tieren durchgeführt, die aber zeigten, daß sowohl Überproduktion als auch verringerter Abbau ursächlich beteiligt sind. Schließlich zeigten Unterss. an adrenalektomierten Ratten, daß der ketogene Effekt von II unabhängig von der Nebennierenrinde ist, der von III dagegen nicht. — Ein relativ großer Anteil der erhöhten Ketonkörperausscheidung entfiel auf β -Oxybuttersäure. (Amer. J. Physiol. 152. 210—15. 1/1. 1948. Berkeley, Calif., Univ. of California, Div. of Physiol.) KRONEBERG. 4560

Hudson Hoagland und David Stone, *Gehirn- und Muskelkalium in Beziehung zu starker Beanspruchung und Nebennierenrindenfunktion*. Von den Steroiden der verschied. Nebennierenrindenfraktionen hängen solche, die O am 11-C-Atom tragen, mit der Gluconeogenese zusammen. Sie verursachen ferner eine Verminderung der zirkulierenden Lymphocyten. Steroide wie *Desoxycorticosteron* (I), die kein O in 11-Stellung besitzen, sind an der Regulation des Salz-Wasserhaushaltes beteiligt. *Δ-5-Pregnenolon* (II), ein synthet. Steroid, gleicht chem. I. Es wird deshalb untersucht, welche Einfl. II unter verschied. Vers.-Bedingungen auf den K-Geh. von Muskel- u. Hirngewebe weiblicher Ratten ausübt, u. welche Beziehungen zur Ermüdung bestehen. — Nach Adrenalektomie steigt der K-Geh. des Muskels um 37,5%, der des Gehirns um 24% an. Wird gleichzeitig II verabfolgt, so steigt der K-Geh. des Muskels nur um 25,5%, der des Gehirns nur um 14%. An n. Ratten hat II keinen Effekt. Dagegen kommt es nach I zu einem geringen Absinken (6%) des Muskel-K. Daß bei adrenalectomierten Tieren der stark erhöhte K-Geh. von Muskel u. Gehirn durch I zu Normalwerten zurückgeführt wird, ist aus älteren Unterss. bekannt. — Nach starker Beanspruchung der Ratten im Schwimmtest kommt es zu einem Absinken des Muskel-(6,1%) u. Gehirn-K (4,4%). Der Na-Geh. des Muskels war nach Belastung erhöht. — Wurden vor dem Schwimmtest 4 Tage lang 0,5 mg II gegeben, so lagen die K-Werte nur wenig unter denen von n., unbehandelten und nicht beanspruchten Tieren. II verhindert also den K-Verlust von Muskel u. Gehirn bei körperlicher Belastung. — Wurde den Schwimmtieren I statt II verabfolgt, so trat keine Verhinderung des K-Verlustes ein, der K-Geh. des Muskels sank im Gegenteil unter die Werte der unbehandelten Schwimmtiere. Dagegen kommt es nach I aber zu einem deutlichen Anstieg des Muskel-Na. Entgegen dem Befund am Muskel verhinderte I ein Absinken von K im Gehirn, hatte hier also den gleichen Effekt wie II. Die Versuchsergebnisse werden mit dem in früheren Unterss. gefundenen ermüdungsverhindernden Effekt von II in Beziehung gebracht. (Amer. J. Physiol. 152. 423—35. 1/2. 1948. Skrewsbury, Mass., Worcester Found. for Exp. Biol.) KRONEBERG. 4561

M. Gültow, *Nebennierenrindenhormonwirkung auf den Stoffwechsel Unterernährter*. 1. Mitt. *Wasser-Mineralhaushalt*. 26 Unterernährten wurden 10—30 mg *Percorten* (I) (CIBA) täglich über 5—20 Tage injiziert, mit dem Ziel, die Stoffwechselsituation während der Auffütterung günstig zu beeinflussen. Es zeigte sich stets erhebliche Salzwasserretention bis zur Entw. massiver Ödeme. Diesen I-Effekt vermag der durch zweckmäßige Auffütterung gefestigte Organismus auszugleichen. Während so der Serumwert für NaCl ansteigt, sinken die Werte für K, Ca u. anorgan. P ab. Das mit der Nahrung zugeführte NaCl wird retiniert u. nach Absetzen des Präp. spontan wieder ausgeschieden. Vf. schließt, daß während der Unterernährung eine pluriglanduläre hormonale Insuffizienz, vor allem der Nebennierenrinde, besteht, die im Endstadium in einen Zusammenbruch des Nebennierenrinden-Hypophysen-Syst. übergeht. Die hohe Empfindlichkeit Unterernährter gegen Hormongaben aller Art ist in erster Linie der mangelhaften Gegenregulationsmöglichkeit zuzuschreiben. Hormonüberdosierung schadet ebenso wie sinnvolle Substitution nützt. Der Salz hunger Unterernährter kann als Kompensationsversuch der Nebenniereninsuffizienz aufgefaßt werden. (Dtsch. Arch. klin. Med. 193. 318—32. 1948. Greifswald, Med. Klin. u. Poliklin.) E. LEHMANN. 4561

W. Verly, *l*-Arterenol und racemisches Arterenol. *l*-Arterenol ist an der Nickhaut u. am Uterus der Katze ca. doppelt so wirksam wie das *Racemat*. Der Effekt an der Nickhaut ist durch *Cocain* (I) erheblich stärker potenzierbar als eine *Adrenalin*wirkung. Die hemmende Uteruswrkg. ist dagegen nicht I-empfindlich. (Arch. int. Physiol. 55. 409—11. Juni 1948. Lüttich.)
JUNG. 4561

W. Verly, *Erlaubt Arsenomolybdänsäure, Adrenalin und Arterenol in Gewebsextrakten zu identifizieren?* Techn. Angaben über die Verwendung von *Arsenomolybdänsäure* zur Best. von *Adrenalin* (I) u. *Arterenol* (II). Im Gegensatz zu Feststellungen anderer Autoren verhielt sich die durch I erzielte Farbtiefe zu der durch II hervorgerufenen nur wie 5:1. Die Meth. zeigte sich im übrigen nicht brauchbar. (Arch. int. Physiol. 55. 397—408. Juni 1948. Lüttich, Labor. f. Pathol. u. allg. Therapie.)
JUNG. 4561

Hans Stollreiter, *Die Wirkung des Adrenalins auf das vegetative Gleichgewicht des Organismus. Kreislaufanalytische Untersuchungen.* Nach Injektion von 0,2 mg *Adrenalin* intravenös wurden verschied. Kreislaufgrößen an Kranken gemessen. Die erheblichen individuellen Schwankungen lassen eine derartige probator. Injektion als Funktionsprüfung nicht geeignet erscheinen. (Dtsch. Arch. klin. Med. 193. 403—15. 1948. Heidelberg, Med. Univ.-Klinik.)
JUNG. 4561

Dwight J. Ingle und Mildred C. Prestrud, *Der Einfluß der Adrenalektomie auf die Ausscheidung von Glucose und Nicht-Eiweiß-Stickstoff bei der teilweise depankreatisierten zwangsgesfütterten Ratte.* Beitrag zur Frage, ob die *Nebennierenrinde* einen Einfl. auf die Überführung von Eiweiß in Kohlenhydrate im intermediären Stoffwechsel ausübt. Ratten, denen das Pankreas zum Teil entfernt war, wurden nach einer Vorperiode von 7 Tagen bei konstanter, mit Schlundsonde zugeführter Diät adrenaletomiert u. 14 weitere Tage bei NaCl-Zulage gehalten. Anschließend wurden steigende Dosen von *Nebennierenrindensextrakten* (I) gegeben. Der Harnzucker der diabet. Ratten sank nach der Adrenalektomie laufend ab u. verschwand schließlich am Ende der 14-Tage-Periode. Auf Zulage von I in steigenden Dosen nahm die Glucosurie zu u. erreichte wieder den präoperativen Ausgangswert. Die intestinale Resorption blieb unverändert. Die Harn-N-Ausscheidung blieb durch die Adrenalektomie nahezu unbeeinflusst. Sie sank am ersten Tag ab, stieg am zweiten u. dritten etwas über den Ausgangswert an, um im weiteren Vers.-Verlauf etwa n. Werte zu behalten, die sich auch nach I-Zulage nur wenig änderten. Die Ergebnisse zeigen, daß die Adrenalektomie den Zustand pankreasdiabet. Ratten bessert. Die durch Adrenalektomie verminderte Glucosurie hat ihre Ursache, wie die nahezu gleichbleibende N-Ausscheidung zeigt, nicht in einer verminderten Umwandlung von Eiweiß in Kohlenhydrate, sondern möglicherweise in einer gesteigerten Gluconeogenese aus Fetten. Ferner könnte bei Fehlen von I die bessere Ausnutzung, d. h. die Umsetzung des vorher bei intakter *Nebennierenrinde* in den Harn ausgeschiedenen Zuckers als Ursache angesehen werden. Danach wäre dem *Nebennierenrindenhormon* eine gewisse *kohlenhydrateinsparende Wrkg.* im intermediären Stoffwechsel zuzuschreiben, die sich im Vers. jedoch nur in physiol. Dosierungsbereichen von I zeigt. (Amer. J. Physiol. 152. 603—08. 1/3. 1948. Kalamazoo, Mich., Upjohn Comp.)
KRONEBERG. 4561

S. J. Folley und A. L. Greenbaum, *Effekt der Adrenalektomie auf den Arginasegehalt von Leber, Milchdrüse und Niere bei lactierenden Ratten, untersucht mit einer gepaarten Futtertechnik.* Zur genauen Beurteilung, ob der geringe *Arginase* (I)-Geh. der Milchdrüse während der Lactation bei adrenaletomierten Ratten auf die gegenüber nicht operierten Tieren verminderte Nahrungsaufnahme zurückzuführen ist oder ob eine echte Beeinflussung der I durch das Fehlen der Nebennieren vorliegt, wird mit einer besonderen „paired-feeding“ Technik gearbeitet. Dabei zeigte sich, daß nach Adrenalektomie der I-Geh. in der Milchdrüse 3mal stärker absank als in der Niere. Die mehr oder weniger starke Futteraufnahme spielt für die Versuchsergebnisse keine Rolle. Auch die Abnahme der Leberarginase nach Adrenalektomie ist von der Futterzufuhr unabhängig. — Es scheinen somit direkte Beziehungen zwischen Lactation und Nebennieren zu bestehen. (Biochemic. J. 43. 581—84. 1948. Reading, Univ. Nat. Inst. for Res. in Dairying.)
KRONEBERG. 4561

L. de Gennes und G. Deltour, *Künstliche Jodproteine und natürliche Jodproteine.* Übersicht über die Literatur. (Presse méd. 56. 373—74. 29/5. 1948. Paris, Fac. de Méd.)
HANNS SCHMIDT. 4562

Malcolm M. Stanley und E. B. Astwood, *Die Anhäufung von radioaktivem Jod durch die Schilddrüse bei normalen und thyreotoxischen Individuen und der Effekt von Thiocyanat auf dessen Wiederentfernung.* Gesunden u. thyreotox. Patienten werden 100 mg 2-Mercaptoimidazol (I) peroral appliziert, um die Hormonblgd. in der Schilddrüse zu hemmen. $\frac{1}{2}$ —2 Stdn. später werden 100 Mikrocurie ^{131}J in schwach alkal. Lsg. verab-

folgt; durch Zählung mit dem GEIGER-MÜLLER-Zähler über dem Schilddrüsenisthmus wird die Anhäufung des radioakt. J in der Schilddrüse verfolgt. Wenn diese ein Maximum erreicht hat, wird 1 g *K-Thiocyanat* (II) per os gegeben u. während der nächsten Std. die Ausschwemmung des radioakt. J festgestellt. Beim Gesunden kommt es nur zu geringer Anhäufung von ¹³¹J; entsprechend ist auch der eliminierende Effekt von II gering. Bei thyreotox. Patienten kommt es dagegen nach Vorbehandlung mit I zu einem erheblichen Anstieg der Radioaktivität der Schilddrüse, die aber nach II rapide in 1/2—1 Std. abnimmt u. fast zum Ausgangswert zurückkehrt. Den gleichen Effekt wie II hat KJ, das heißt ionisiertes nicht radioakt. J, nicht dagegen Bromid. Zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse wird angenommen, daß das applizierte nicht ionisierte J in ionisierter Form in der Schilddrüse gespeichert werden kann, wenn die Hormonproduktion durch vorherige Gabe einer antithyreotox. Substanz gehemmt wird. Die Ausschwemmung des J ist nur in ionisierter Form möglich. Der eliminierende Effekt von nachträglich verabfolgtem nicht radioakt. KJ ist deshalb im Gegensatz zu II nicht als spezif. Wrkg., sondern als Konzentrationsausgleich zwischen Blut u. Drüse anzusehen. Aus dem Index: Ausgangskonz. ¹³¹J in der Schilddrüse bei Versuchsbeginn /Endkonz. nach erfolgter Anhäufung u. Eliminierung durch II kann man ersehen, wieviel J trotz der durch vorherige I-Gabe gehemmten Hormonproduktion in der Drüse an Protein gebunden sein muß; damit hat man ein Maß für die Wirksamkeit antithyreotox. Substanzen. So zeigte sich z. B. nach Vorbehandlung mit kleinen I-Dosen eine schwächere Eliminierung von J durch II als nach großen. (Endocrinology 42. 107—23. Febr. 1948. Boston, Mass., Joseph H. Pratt Diagnost. Hosp.) KRONEBERG. 4562

Earl Frieden, Mortimer B. Lipsett und Richard J. Winzler, *Methode zur Markierung von Thyroxin mit radioaktivem Jod*. Mit Hilfe der Meth. von MILLER u. Mitarbeitern (Science 100. (1944). 340), nach der der fast quantitative Austausch der J-Atome des Dijodtyrosins mit J u. J' bei pH 5 u. 50° in 50 Min. gelingt, konnten Vf. im Thyroxin (I) nur etwa 30% der J-Atome gegen ¹³¹J austauschen. Die so erzielbare Aktivität ist für Stoffwechselvers. ausreichend. Über die Stellung der radioakt. J-Atome können Vf. noch keine Aussage machen. — Die Synth. von I mit radioakt. J gelang auch nach der Meth. von REINEKE u. TURNER (C. 1944. I. 939) durch Jodierung von Casein mit ¹³¹J enthaltendem J u. Hydrolyse mit Ba(OH)₂. (Science [New York] 107. 353—54. 2/4. 1948. Univ. of Southern California.) OHLE. 4562

K. Oberdisse, *Insulinresistenz und Diabetes mellitus*. Beschreibung eines sehr schweren, über 5 Jahre beobachteten Diabetesfalles mit zeitweilig fast vollständiger Insulin (I)-Resistenz. Es wurden z. B. bei 270 E. I noch 653 g Zucker pro Tag ausgeschieden, u. 540 E. täglich mußten über längere Zeiträume verabfolgt werden. Vf. vermutet ein resistenzerzeugendes Prinzip des Hypophysenvorderlappens, dessen Angriffspunkt die Leber ist. (Dtsch. Arch. klin. Med. 193. 274—87. 1948. Würzburg, Univ., Med. Klin., u. Bochum-Langendreer, Knappschaftskrankenhaus.) E. LEHMANN. 4564

Günther Kurow, *Beeinflussung des Blutzuckerspiegels durch Acetylcholin bei Diabetikern*. Bei 15 von 35 frischen Diabetesfällen wurde das Ausbleiben des zweiten Blutzuckeranstieges bei Dextrose-(I)-Doppelbelastung festgestellt, wenn 10 Min. vor der zweiten I-Gabe 0,1 g Acetylcholin (II) subcutan verabfolgt wurde. Wurde II vor der ersten I-Gabe injiziert, so trat keine wesentliche Änderung der Blutzuckerkurve auf. Der II-Effekt ließ sich durch Atropinvergiftung (3 Vers.-Personen) aufheben. Bei Stoffwechselfgesunden wurde eine entsprechende II-Wrkg. nicht beobachtet. Der Befund, daß vagotrope Stoffe in der nervösen Regulationsphase des Blutzuckerspiegels eine Insulinausschüttung hervorrufen können, ließ eine Verstärkung dieser Wrkg. durch Ausschaltung des Antagonisten mit seinen gegenregulatorischen Impulsen möglich erscheinen. In der Tat gelang es bei solchen Diabetikern, die auf II reagierten, durch Novocainblockade des linken Nervus splanchnicus (täglich 14 Tage lang) die Harnzuckerabscheidung ganz erheblich herabzusetzen (in einem Falle von über 80 auf 5—7 g/Tag bei gleichzeitigem Insulinabbau um 1/2 u. Zulage von 100 g Kohlenhydraten). (Zbl. Chirurg. 73. 1247—54. 1948. Berlin, Städt. Krankenhaus Moabit, Univ., Chirurg. Klin.) E. LEHMANN. 4564

R. Carrasco-Formiguera und Isabel Escobar, *Der Einfluß einer vorangehenden Adrenalininjektion auf den diabetogenen Effekt von Alloxan bei Kaninchen*. An 22 Kaninchen wird die Beeinflussung der Alloxan-(I)-Wrkg. (170—204 mg i. v.) durch vorangehende intramuskuläre Injektion von 200 μ g Adrenalin (II) untersucht. Der diabetogene Effekt von I bleibt aus, wenn II 60—80 Min. vorher gegeben wird, wird dagegen nicht beeinflusst, wenn dies nur 20 Min. vor der I-Applikation erfolgt. Die Ursache wird in einer selektiven Vasokonstriktion durch II im Pankreasgebiet gesehen. Der gleiche Effekt läßt sich durch Unterbindung der Blutzufuhr zum Pankreas erzielen. Wenn

auch nach vorangehender II-Injektion der sonst typ. Alloxan-Diabetes ausbleibt, so zeigt die erhebliche Mortalität der Versuchstiere innerhalb von 24—48 Stdn., daß noch andere Wrkgg. von I eine Rolle spielen müssen. 50% der Tiere zeigten erhebliche u. bes. langandauernde Hypoglykämie, die schließlich zum Tode führte. Gegen das Freiwerden von Insulin aus den durch I geschädigten Pankreasinseln, das die Hypoglykämie erklären könnte, spricht der post mortem histolog. völlig intakte Inselapparat. Vff. nehmen an, daß unter dem II-Einfl. andere Organe u. Gewebe, vor allem die Leber, durch I geschädigt werden u. daß dadurch ein die Hypoglykämie auslösender Mechanismus in Funktion tritt. (Amer. J. Physiol. 152. 609—14. 1. 3./1948. Mexico City, Hospital de Enfermedades de la Nutricion.) KRONEBERG. 4564

Wilhelm Geissen und Bruno Schuler, *Klinische Untersuchungen über den Cholesteringehalt des Blutes*. 1. Mitt. *Anämie, akute Infektionskrankheiten*. Vff. bestimmten nach SCHÖNHEIMER u. SPERRY freies u. Estercholesterin in Vollblut, Serum u. Erythrocyten; Meth.: Fällung des freien Cholesterins (I) u. nach Verseifung des Gesamtcholesterins (II) mit Digitonin; Best. im LEIFO-Colorimeter nach Zugabe von Essigsäureanhydrid, H₂SO₄ conc. u. Brombenzol. — Als n. Werte (Mittel von 44 Gesunden) wurden ermittelt: (mg-%) I. für II in Vollblut 164,1 ± 24,8, im Serum 190,0 ± 40,4, in Erythrocyten 129,0 ± 24,6, die entsprechenden Werte für den *Cholesterinesterquotienten* (I/Estercholesterin [III]) betragen 1/0,7 ± 0,3, 1/2,4 ± 1,0; in Erythrocyten, die III ja nicht enthalten, betrug der Geh. an I 128,4 ± 25,2 mg%. — Bei 14 Anämien verschied. Genese waren die Werte für Serum u. Vollblut meistens n., bei 5 hochgradigen Anämien waren die Werte des Erythrocyten-I erheblich herabgesetzt. Hypercholesterinämie wurde bei Lymphogranulomatose, u. 2 posthämorrhag. Anämien, Hypocholesterinämie bei einer Blutungsanämie u. 2 perniciosen Anämien gefunden. Bei insgesamt 44 Infektionskrankheiten verschied. Art fand sich fast stets zu Beginn der Erkrankung Hypocholesterinämie. Alle Veränderungen spielen sich zuerst am III ab, ohne daß es zu erheblichen Störungen des Quotienten kommt. (Dtsch. Arch. klin. Med. 193. 302—17. 1948. Bonn, Univ., Med. Klin.) E. LEHMANN. 4572

G. Biserte und L. Masse, *Über die elektrophoretisch nachweisbare Uneinheitlichkeit der γ -Globuline des Bluteserums*. Mittels Fällung durch 33%ig. Ammonsulfatsättigung läßt sich ein elektrophoret. homogenes γ -Globulin abtrennen; weitere Fraktionen enthalten Gemische von β - u. γ -Globulinen, so daß die Möglichkeit besteht, die verschied. beobachteten γ -Globuline stellen solche Gemische dar. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 671—73. Mai 1948.) JUNG. 4574

Hellmut Hartert, *Blutgerinnungsstudien mit der Thrombelastographie, einem neuen Untersuchungsverfahren*. Thrombelastograph: Eine senkrecht aufgestellte zylindr. Mikroküvette wird um ihre Hochachse gependelt. Die Drehpendelbewegung teilt sich über das eingefüllte Blut einem koaxial aufgehängten zylindr. Stift mit, dieser ist torsionselast. fixiert; seine Bewegung wird photograph. mit Hilfe eines Spiegels registriert. Die Amplitude der Stiftbewegung vergrößert sich mit der Ausldg. u. Verfestigung des Fibrinfasergerüsts. Das Registrierergebnis gibt Aufschluß über die Zeit bis zum Beginn einer Gerüstldg. (Rk.-Zeit), die Gerinnselbildungszeit u. die Retraktionsgeschwindigkeit. Ferner lassen sich Daten über die lineare Gesamtelastizität u. die Fibrinviscosität entnehmen. — Zwischen Verdünnungsgrad des Ansatzes u. max. Fibrinlastizität besteht eine lineare Beziehung bei Plasma, bei Vollblut ergibt sich eine komplizierte Abhängigkeit zweiter Ordnung. Ebenso besteht auch zwischen Thrombocytengeh. u. Elastizität keine lineare Abhängigkeit. Bei Gerinnung durch Quirksche Thrombokinasen verläuft der Vorgang sehr rasch, die Elastizität ist aber sehr gering. Ebenso verhalten sich Thrombocytenextrakte oder Verreibungen. Erst nach Resuspension von ganzen Thrombocyten ist eine Steigerung der Gesamtelastizität nachweisbar. — Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß der Widerstand bei der größten Geschwindigkeit der Gerinnselbildung am geringsten ist, das Blut ist zu diesem Zeitpunkt makroskop. längst geronnen. Das nach ZIFFU. WAGENFELD isolierte „*Frühgift*“ steigert die Gerinnselastizität ganz außerordentlich, es dürfte somit ein *fibrinagglutinierendes Prinzip* sein. — Der Retraktion geht keine Spannungsvermehrung im Gerinnsel voraus. Wahrscheinlich handelt es sich um keine Loslg. des Gerinnsels infolge akt. Kontraktion, sondern um einen Demarkationsvorgang an der Wand. Dieser läßt sich durch Durchleiten eines schwachen Gleichstroms (5 10⁻⁴ A/mm²) von einer indifferenten Kathode zu den Meßorganen als Anode verhindern, es fällt dann die Retraktion weg. In vivo dürfte die Retraktion entsprechend durch den Verletzungsstrom verhindert werden. — Die Gerinnselldg. ist somit ein an die Vitalität der Thrombocyten-Granulomere gebundener spezif. Vorgang. Bei hämatogenen hämorrhag. Diathesen ist sie vermindert. (Klin. Wschr. 26. 577—83. 1/10. 1948. Heidelberg, Med. Univ.-Klinik.) JUNG. 4574

Giovanna Vitagliano und Marina de Nicola, *Ribonucleinsäurezufuhr und Phosphalaseverteilung während der Spermatogenese von Asellus aquaticus*. Unters. über die Spermatogenese von *Asellus aquaticus* L. bei Verfütterung von Nucleinsäuren ergaben folgendes: Die Follikularzellen verarbeiten Ribonucleinsäure (I) u. scheiden diese aus, wenn I den Sproßzellen zugeführt wird. Dabei nimmt der Zellkern an der sekretor. Aktivität der Zelle teil u. zeigt auffallende Strukturänderungen. Während eines spermatogenet. Cyclus unterliegen die polyploiden Zellen zwei Sekretionswellen mit zwei Maxima, die der leptozygoten bzw. der Diplotelophase entsprechen. Spermatozyten absorbieren u. nutzen I, die auf diesem Wege über die Follikularzellen zugeführt wird. Die für *Asellus* gefundenen Verhältnisse unterscheiden sich etwas von den bei Oocyten von *Drosophila* (PAINTER u. REINDORF, Chromosoma 1. [1939.] 276) u. bei Antheren von *Rhoco* (PAINTER, Bot. Gaz. 105. [1940.] 58) gefundenen. (Nature [London] 162. 965 bis 966. 18/12. 1948. Napoli, Univ., Ist. di Genetica e Centro di Citogenetica del C. N. R.) SCHORMÜLLER. 4582

Raoul Lecoq, Paul Chauchard und Henriette Mazoué, *Chronaximetrischer Antagonismus der Vitamine*. Injektionsverss. mit Vitaminen an weißen Ratten zeigten, daß die Vitamine auf Grund ihrer chronaximetr. Antagonismen in 2 Gruppen eingeteilt werden können: In solche, welche die chronaximetr. Wrkgg. der Vitamine A u. B neutralisieren (C, D, F, Biotin, p-Aminobenzoesäure u. Cholin) u. solche, welche die chronaximetr. Wrkgg. der Vitamine C u. D aufheben, nämlich Vitamin A, die 5 Vitamine der B-Gruppe (einzeln u. gemeinsam), die Vitamine E u. K, Adermin, Folsäure, Epicatechin, Rutosid (P oder C₂) u. Adrenochrom. Daß es sich hierbei nicht um einen totalen Antagonismus handelt, wird aus der Tatsache geschlossen, daß durch die Vereinigung der antagonist. wirkenden Vitamine diese nicht therapeut. unwirksam werden. Vf. nehmen an, daß durch die chronaximetr. Neutralisierung die einzelnen Vitamine eine viel spezifischere Wrkgg. entfalten können, indem ihre unspezif. Wrkgg. aufgehoben werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 307—09, 26/7. 1948)

SCHORMÜLLER. 4587

—, *Die für therapeutische Zwecke zu empfehlenden Vitamindosen*. Verzeichnis der Vitamindosen für Erwachsene u. Kinder, wie sie von der Vitaminkommission des Gesundheitsministeriums der UdSSR empfohlen werden. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] 12. Nr. 5. 36—37. Mai 1948.) DU MANS. 4587

B. B. Kretschmer und Ss. A. Bajandina, *A- und B₁-Hypovitaminosen in der Klinik der septischen Infektionen von Neugeborenen*. 1. Mitt. 40 Kinder u. 20 Mütter wurden ausführlich auf ihre Sättigung mit Vitaminen untersucht. Der Geh. des Blutes an Vitamin A (I) war bei einem Teil der Kranken stark vermindert, u. zwar auch in der Reconvalescenz. Bei der zweiten Gruppe der Kinder war im akuten Stadium der Erkrankung I im Blute erhöht. Diese Erscheinung führen Vf. auf die Störung der Funktion des retikuloendothelialen Syst. (RES), vor allem desjenigen der Leber, zurück. Die gleiche Gruppe zeigt auch eine erhebliche Verstärkung der Phagocytose, auch ein Zeichen der „Desorganisation“ des RES, Der I-Geh. im Blute der Mütter war stets höher als bei den Kindern. Der I-Mangel der Mütter war alimentärer Natur, bei den Kindern kam zu der Ernährung mit einer vitaminarmen Milch noch die Infektion dazu. Vf. nehmen eine Blockade des RES durch die Zerfallsprod. der Zellen bei Sepsis an. Die Änderung der Ernährung stellte bei den Müttern die n. Verhältnisse schnell wieder her. Neugeborene besitzen keine Vorräte an Vitamin B₁ (II), die Muttermilch hat wenig II. Zahlreiche Symptome bei sept. Erkrankungen der Neugeborenen stimmen mit Erscheinungen der Hypovitaminose des B-Komplexes überein — so die Erscheinungen seitens der Atmungsorgane, der Verdauung, des Nervensyst. u. die Neigung zur Bldg. von Oedemen. Dystroph. Dermatitis u. tiefe troph. Geschwüre wie bei Pellagra fielen besonders auf. Stomatitiden, Milchschorf, Glossitiden als Begleiterscheinungen des profusen Durchfalls werden auch als Zeichen einer B₁-Avitaminose betrachtet. Diese Gruppe der Kinder zeigte die größte Letalität. Sowohl Sulfonamide wie Penicillin blieben dabei wirkungslos. Seitens des Nervensystems traten Muskeldystonien, Paresen der Hirnnerven, klon. u. ton. Krämpfe u. Störungen des vegetativen Nervensyst. auf. Im Blut der Kinder mit Darmtoxikose u. Bronchopneumonien fand man gar kein II. Etwas besser war der Befund im Blute der Kinder mit nur sept. Erscheinungen. Kinder von Müttern, die während der Schwangerschaft eine an I u. II arme Ernährung hatten, erweisen sich widerstandslos auch gegenüber saprophyt. Keimen. Lebertran, Thiamin, Nicotinsäure u. komplexe Vitaminpräpp. wurden verabreicht. Die Vitaminsättigung des Kindes trat jedoch nur langsam ein. Bluttransfusionen waren bereits frühzeitig notwendig. (Педиатрия [Pädiatrie] 1948. Nr. 6. 12—18. Nov./Dez. Moskau, Kinderklinik.) DU MANS. 4587

A. E. Axelrod, Milton Mitz und Klaus Hofmann, *Die chemische Natur von fettlöslichen Substanzen mit Biotin-Wirksamkeit aus dem menschlichen Plasma*. Unter Zugrundelegung des Wachstums-Testes von Mikroorganismen (*Lactobacillus arabinosus*, *Lactobacillus casei*, *Sacch. cerevisiae*, *Streptococcus haemolyticus*) wird gezeigt, daß die im Schrifttum angegebene Biotin-Wirksamkeit, die die fettlösliche Fraktion des menschlichen Blutplasmas auslöst, auf bekannte ungesätt. Fettsäuren (Öl-, Linol-, Arachidonsäure) zurückgeführt werden kann. Ihre Wrkg. wird synergistisch durch gesätt. Fettsäuren (Vaccon-, Palmitin-, Stearinsäure) gesteigert; geringere Effekte verursachen Capron-, Capryl-, Caprin- u. Myristinsäure; Laurinsäure hemmt. Aus der Fähigkeit von Fettsäuren, Biotin bei der Ernährung von Kleinlebewesen zu ersetzen, wird geschlossen, daß Biotin bei der Fettsäure-Synth. beteiligt ist; diese Schlußfolgerung wird theoret. mit den bisher entwickelten Vorstellungen (Zell-Permeabilität, Rolle des Acetates bei der Synth. von Fettsäuren) in Beziehung gesetzt. (J. biol. Chemistry 175. 265—74. Aug. 1948. Pittsburgh, Univ., Dep. of Chemistry, and Western Pennsylvania Hospital, Inst. of Pathol.) TÄUFEL. 4587

Willy Widmer, *Behandlung von Schwangerschaftstoxikosen einschließlich der Hyperemesis gravidarum mit Vi-Nicotyl „Wander“*. Von 68 Gestosefällen zeigte die Behandlung von Schwangerschaftstoxikosen bei 56% einen vollen Erfolg. (Schweiz. med. Wschr. 78. 20—21. 10/1. 1948. Winterthur.) PFLÜCKE. 4587

G. Mouriquand und D. Dechavanne, *Wirkung einer einzigen Dosis von Vitamin D bei infantiler Rachitis*. Bei 2 Kleinkindern genügte eine Gabe von 15 000 γ (600 000 I. E.) Vitamin D₂, um nach 10—13 Tagen starke Kalkablagerung zu bewirken u. für mehrere Monate eine fortschreitende Calcification zu sichern; bei dystroph. Rachitis kann nach 1—2 Monaten die gleiche Dosis wiederholt werden. Somit sind öftere, z. B. wöchentliche Gaben, die schwankende Wrkkg. haben u. schwere Schädigungen verursachen, nicht mehr angebracht. (Presse méd. 56. 672—73. 29/9. 1948. Lyon.) HANNS SCHMIDT. 4587

R. M. Bohnstedt, *Bisherige Ergebnisse der Vigantolbehandlung bei Hauttuberkulose*. Bericht über insgesamt 51 Fälle. Günstige Wrkg. des Präp. ist unzweifelhaft, doch dürfte anhaltende Heilung nicht erreicht werden. Als Dosierung sollten 5 mg/Tag höchstens über 4 Wochen gegeben werden; 2,5 mg/Tag werden Monate hindurch ohne Intoxikationsgefahr getragen. Calciumanreicherung in der Haut wurde nicht festgestellt (Unters. an 2 Fällen von *Lupus vulgaris*). Bei 4 Fällen von *Erythematodes* war kein Erfolg mit Vigantol zu erreichen (sehr niedrige Dosen). (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 5. 277—84. 1/10. 1948. Berlin, Krankenh. der Polizei, Dermat. Abtlg.) E. LEHMANN. 4587

G. Schaltenbrand und J. Schorn, *Schädigungen des Nervensystems nach Verfütterung synthetischer Fette im Tierexperiment*. (Dtsch. Z. Nervenheilkunde 159. 408—16. 1948. Würzburg, Univ., Med. u. Nervenkl.) SCHLOTTMANN. 4589

E. Schulz-Langner, *Die Verwendung von Hefe in der Bienenzucht*. Die zusätzliche Verfütterung von Bier- u. Bäckereihefe übt nicht nur einen günstigen Einfl. auf Nosemakanke Völker aus, sondern sie kann auch als Ersatzfütterung bei Pollenmangel angesehen werden. Es ist nicht nur der Eiweißgeh. allein für den Auftrieb verantwortlich, vielmehr sind die Anteile von Aneurin u. Pantothensäure aus dem Vitamin B-Komplex wesentlich beteiligt. Außerdem wird dem T-Komplex eine Rolle zugeschrieben. Eigensynth. dieser Substanzen im Futtersaft wird verneint. (Tierzucht 2. 88—92. Juni 1948. Berlin, Univ., Inst. f. Bienenkunde.) LÜNNITZ. 4589.

S. J. Folley und T. H. French, *Die Verwertung von Essigsäure durch Gewebe von Wiederkäuern*. Die Leber von Schafen u. Ziegen zeigt im Vgl. zu Rattenleber keine höhere Verwertbarkeit der Essigsäure (I). Jedoch sind Nieren- u. Eutergewebe imstande, Acetat zu verwerten. Da die Milch von Wiederkäuern Fettsäuren mit kurzen Kohlenstoffketten enthält, ist es wahrscheinlich, daß I ein Intermediärprod. beim Aufbau der Körperfette bildet. (Biochemie. J. 43. LV. 1948. Reading, Univ., Nat. Inst. for Res. in Dairying.) LOCH. 4596

K. Fromherz und S. Markees, *Über Verträglichkeit und Stoffwechsellwirkung großer Dosen eines Aminosäuregemisches*. Ein Säurehydrolysat von tier. Eiweiß mit Tryptophanzusatz zeigte gute Verträglichkeit (keine pyret., keine histaminartige u. keine Reizwrkg.; am Kaninchen 12 g/kg intravenös innerhalb von 5 Stdn. u. 1,0 g per os bzw. 2,0 g intravenös über 3 Wochen symptomlos). 10 g/kg in den Magen gegeben bewirken Tod unter Krämpfen (Leberschädigung durch Überlastung). Blutbild unverändert, Blutzucker, Rest-N u. Harnstoff im Serum gesteigert. Der vermehrt angebotene Aminosäure-N wird innerhalb von 48 Stdn. mit dem Harn ausgeschieden, kann auch je nach N-Gleichgewicht erheblich retiniert werden. Bei annähernd tox. Dosen kann anderer-

seits ein N-Verlust aus der Organsubstanz der Tiere eintreten. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 205. 158—66. 1948. Basel, Hoffmann-La Roche AG.)

E. LEHMANN. 4596

Edmund Baertich, *Struktur und Heilwirkung von Eiweißkörpern*. Übersichtsarbeit über Aufbau, Zweck und Wert der verschied. Eiweißkörper. Nach der Synth. der Polypeptide werden physikal. u. chem. Eigg. sowie die Verwertung im tier. Körper besprochen. (Molkerei-Ztg. 2. 462. 30/10. 478—79. 6/11. 1948. Hamburg-Bergedorf.)

HÄBEL. 4596

Thomas L. Willmon und Albert R. Behnke, *Residualluftbestimmung durch die Heliumsubstitutions- und Volumexpansionsmethode*. Die Best. der Residualluft der Lunge, die bisher vielfach auf Schwierigkeiten stieß u. teilweise post mortem durchgeführt werden mußte, wird nach drei zum Teil neuen Methoden in vivo vorgenommen.—1. *Stickstoffverdünnungsmeth.*, bei der der in der Residualluft vorhandene N₂ durch Einatmung von reinem O₂ verd., eliminiert u. in der Ausatemungsluft bestimmt werden kann. 2. *Heliumsubstitutionsmeth.*: Die Residualluft der Lunge wird durch ein Helium-O₂-Gemisch bekannter Zus. ersetzt, das He durch Einatmung von Luft oder O₂ aus den Lungen verdrängt u. sein Vol. gemessen. 3. *Volumexpansionsmeth.*, bei der die Expansion der Residualluft bei schnellem Sinken des Luftdrucks von 4 auf 1 at in einer Überdruckkammer zur Volumenbest. benutzt wird. Die Verss. wurden an 6 trainierten Tiefseetauchern durchgeführt. Die Durchschnittswerte für sämtliche Methoden lagen bei 1443 cm³ mit einer individuellen Schwankungsbreite von 1133—2002 cm³. Bei asthet. Personen war das Vol. der Residualluft größer als bei kleinen, muskulösen Typen. (Amer. J. Physiol. 153. 138—42. April 1948. New London, Conn., U. S. Submarine Base.)

KRONEBERG. 4596

Richard W. Lippman, „*Clearances*“ als Methode zur Messung der Nierenfunktion bei der Ratte. Beitrag zu method. Fragen der Harnstoff-(I), Kreatinin-(II) u. p-Aminohippursäure (III)-Clearance bei der Ratte. Von den in Versuchsgruppen zusammengefaßten Tieren wurde nach Injektion von I, II u. III der Harn gesammelt u. bei den in ½ std. Abständen getöteten Tieren die jeweiligen Konz. im Serum bestimmt. Dadurch konnten eine „mittlere Serumkonz.“ errechnet u. größere Alteration der Einzeltiere vermieden werden. Daß die Clearance durch Eingriffe am Versuchstier erheblich beeinflußt wird, zeigen Parallelverss., bei denen die Tiere durch Schwanzschnitt verletzt werden. Danach sinkt die I- u. II-Clearance um etwa 37%, die von III um 14% ab. Der Unterschied zwischen I- u. II-Clearance einerseits u. III-Clearance andererseits zeigt an, daß eine Einschränkung der Nierendurchblutung nicht alleinige Ursache der Verminderung sein kann. Vf. vermutet, daß zusätzlich Filtrationsdruck u. Änderung im Tonus der afferenten u. afferenten Glomerulusarteriolen eine Rolle spielen. Die Geschwindigkeit der Harnausscheidung hat keine Beziehung zur Clearance. (Amer. J. Physiol. 152. 27—35. 1/1. 1948. San Francisco, Univ., School of Med.)

KRONEBERG. 4597

Morton F. Mason, George Hawley und Alice Smith, *Anwendung des Sättigungsprinzips zur Bestimmung des funktionsfähigen Leberanteils bei normalen Hunden*. Bromsulphalein (I) wird fast ausschließlich durch die Leber ausgeschieden. Ist die durch fortlaufende Infusion zugeführte I-Menge genügend hoch, so wird ein Punkt erreicht, an dem sich Ausscheidungen durch die Leber u. weiterhin infundiertes I die Waage halten, erkennbar an dem konstanten I-Blutspiegel. Auf diese Weise wird ein Verhältnis zwischen der pro Min. zugeführten I-Menge u. dem Körpergewicht gefunden, das bei ca. 0,45 mg/kg/Min. liegt u. bei 10 untersuchten n. Tieren nahezu gleich ist. Nach Schädigung der Leber durch CCl₄ beträgt dieser Wert nur 0,37 mg/kg/Min. Die Meth. gibt damit eine weitere Möglichkeit, das Ausmaß von Leberparenchymschäden abzuschätzen. (Amer. J. Physiol. 152. 42—47. 1/1. 1948. Dallas, Tex., Southwestern Med. Coll.)

KRONEBERG. 4597

Sibyl Beckett und E. Gellhorn, *Die Rolle von Acetylcholin bei der Aktivität der sensorischen und Hemmungszonen der Cortex*. Die Arbeit erbringt weitere Beweise für die Rolle des Acetylcholins (I) bei der Erregung motor., sensor. u. Hemmungneurone der Großhirnrinde. An Hand von Elektrocorticogrammen (E.C.G.) u. Elektromyogrammen (E.M.G.) bei Katzen u. Affen wird die Wrkg. von I, I + Eserin (II) sowie Cholinesterase (III) auf die Hemmungszonen der Großhirnrinde studiert. Kleine, mit dem Substrat getränkte Papierscheibchen werden auf die Hemmungszonen gelegt u. der Effekt auf das gleichzeitig von motor. u. sensor. Zonen abgeleitete E.C.G. beobachtet. Nach II allein erfolgt keine E.C.G.-Veränderung im Vgl. zum Kontrollversuch. Wird dagegen I appliziert, so kommt es zu deutlicher Abschwächung des Potentials, das erst 20 Min. nach Entfernung von I sein n. Ausmaß wieder erlangt. Werden I + II appliziert, so ist die Hemmungswrkg. deutlich verlängert. In Verss. mit E.M.G.

wird durch Reizung der motor. Rindfelder eine Muskelgruppe erregt; gleichzeitige Behandlung der Hemmungszone mit I schwächt diese Erregung ab; II allein ist ohne Wirkung. Wird III auf verschied. Rindfelder gebracht, so tritt herabgesetzte Aktivität auf, Amplitude u. Frequenz des E.C.G. sind kleiner als vorher. Daß I auch eine fördernde Wrkg. auf die Ansprechbarkeit der Rinde für afferente Erregung ausübt, zeigt sich bei Reizung afferenter Nerven, wenn gleichzeitig von dem entsprechenden Rindfeld das E.C.G. abgeleitet u. mit I u. II sowie I + II behandelt wird. Eine Behandlung mit III setzt die Ansprechbarkeit herab. Sämtliche Effekte sind reversibel. (Amer. J. Physiol. 153. 113—20. April 1948. Univ. of Minnesota, Dep. of Physiol.)

KRONEBERG. 4598

L. W. Nikitin, *Ein elektrochemisches Modell des Gehörs*. Eine Pergamentmembran mit Kieselsäureablagerungen in den Poren fängt Schallwellen auf, wenn sie zwischen Cu-Elektroden in stromdurchflossene CuSO₄-Lsg. getaucht ist. Die „Empfindlichkeit“ der Poren läßt mit der Zeit nach u. wird Null, wenn nicht für Erneuerung der „Füllung“ in den Poren gesorgt wird, nämlich dadurch, daß die Membran die Trennung zwischen einer Na₂SiO₃-Lsg. u. HCl bildet. Dann läßt sie zwar auch nach, erreicht aber nach einer gewissen Pause wieder den Anfangswert. Nach diesem Modell denkt sich Vf. die Vorgänge in der Schnecke des Ohres, wobei verschied. große Porendurchmesser der Empfänglichkeit für verschied. hohe Töne entsprechen. Es gelingt, mit dieser elektrochem. Theorie alle wichtigen Phänomene des Hörvorgangs zu erklären. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 623—25. 11/10. 1948. Leningrad, Inst. für Feinmech. u. Optik.)

KIRSCHSTEIN. 4598

Hans von Brücke, Horst Friedrich Hellauer und Karl Umrath, *Über die cholinergische Natur der Geschmacksknospen auf den Papillae foliatae des Kaninchens*. Der Acetylcholin-(I-)Geh. der Zungenschleimhaut beträgt beim Kaninchen 2,0 µg/g, in den Papillae foliatae dagegen 3,1 mal soviel. 6 Tage nach Glossopharyngeusdurchtrennung fällt der I-Geh. der Papillen ab u. beträgt am 24. Tage ca. 60%. Der Geh. der übrigen Schleimhaut fällt erheblich langsamer u. weniger ab. (Arch. int. Physiol. 55. 362—65. Juni 1948. Graz, Univ., Chirurg. Klin., Physiol. u. Zool. Inst.)

JUNG. 4598

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

L. I. Lewkowitsch, *Die Wirkung chemischer Mittel auf den Organismus bei verschiedenen Außentemperaturen*. Narkot., Schlaf- u. anästhet. Mittel werden bei erhöhten Außentemp. in größeren Dosen als bei n. Temp. vertragen. — Die Wrkg. chem. therapeut. Mittel wird im allg. durch gleichzeitige Wärmeeinw. auf den Körper erhöht. — Durch lokale Einw. von Wärme oder Kälte auf den Körper läßt sich die Resorptionsfähigkeit therapeut. Mittel regeln. So kann man z. B. die Resorption von Penicillin dadurch vorlangsamen, u. dann mit geringeren Dosen auskommen, wenn man die Injektionsstelle mit Eis kühlt. — Daß die Wrkg. von Thallium, analget. Mitteln, Coffein, Strychnin, Adrenalin, Lobelin, Coramin, Chlor u. Phosgen durch Senken der Körpertemp. bes. bei gleichzeitiger Einw. von Feuchtigkeit, erhöht wird, wird dadurch erklärt, daß diese Gifte bei erhöhter Temp. des Organismus schneller zerfallen u. abgebaut werden. Bestimmte Mittel wie Colchicin u. Penicillin, die auf Menschen u. Tiere bei n. Temp. eine starke Wrkg. haben, wirken auf Tiere im Winterschlaf gar nicht oder nur wenig. Die tox. Wrkg. tritt aber sofort ein, sobald man die Tiere in die Wärme bringt u. sie erwachen. — Da der Bedarf des Organismus an O₂ bei niedriger Temp. erhöht ist, stellt die Erwärmung des Körpers bei der Einw. von Mitteln, die die Atmungsorgane lähmen, ein wichtiges Heilmittel dar. Die Temp. hat auch auf die Resistenz von Bakterien im erkrankten Organismus, der sich je nach der Außentemp. verschied. gegen therapeut. Mittel verhält, einen Einfluß. Bei Thyroxin ist die Wrkg. bei niedriger Temp. geringer als bei erhöhter. Durch Insulin hervorgerufener Schüttelfrost wird durch Abkühlen des Körpers günstig beeinflusst. Umgekehrt wird die Wrkg. des Androsterons u. Adrenalins in der Wärme abgeschwächt. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 26. 801—18. Nov./Dez. 1948.)

H. JÜRGENS. 4600

L. Massion-Verniory, E. Dumont, R. Nicaise und H. Reinhold, *Elektroschocktherapie unter Curare*. Patienten mit arterieller Hypertension u. Gefäßsklerose wurden bisher von der Elektroschocktherapie (I) ausgenommen. Unter Anwendung von Curare scheint auch bei diesen Fällen I indiziert zu sein, sofern man dabei ein Sauerstoffgerät zur Hand hat, um der durch respirator. Insuffizienz bedingten Anoxämie entgegenwirken zu können. (Presse méd. 56. 150—51. 28/2. 1948. Bruxelles, Clinique Neurologique de la Ramée.)

BALZER. 4601

Rolf Schmiemann, *Behandlung der sekundären Amenorrhöe mit Kurzwellenbestrahlungen der Hypophyse*. Vf. berichtet an Hand mehrerer klin. Fälle über erfolgreiche

Kurzwellenbehandlung der Hypophyse bei sek. Amenorrhöe. Es treten danach cycl., völlig menstruationsähnliche Blutungen auf, die einer kausal-stimulierenden Einw. der Bestrahlungen zugeschrieben werden. Es wird weitere Erprobung der Meth. u. Kombination mit Hormonbehandlung vorgeschlagen. — Diskussion, Schemata, Literaturnachweis. (Zbl. Gynäkol. 70. 1214—19. 1948. Würzburg, Univ., Frauenklinik.)

DANNENBAUM. 4601

Alfred Vogt, *Die Behandlung der Leukämien mit Röntgenstrahlen*. Übersicht über Entw. u. Stand des Problems an Hand eigener Versuchsergebnisse u. umfangreicher Literaturangaben. (Strahlentherap. 77. 537—72. 1948. Tübingen, Univ., Med. Klin., Röntgeninst.)

E. LEHMANN. 4601

Lucien Rouquès, *Radiophosphor in der Therapie*. Intravenöse Injektionen von *Radiophosphor* (I) sind erfolgreich bei der Erythämie. Bei chron. Leukosen leisten sie nicht mehr als die Röntgenbestrahlung, können aber unterstützend verwendet werden. Schlecht sind die Resultate bei akuten Leukosen u. Lymphogranulomatose. Bei multiplen Myelomen können damit nur die Schmerzen beseitigt werden. Lokale Applikation von I in Form von Durchtränkung des Gewebes ist erfolgreich bei oberflächlichen Läsionen, basocellulären Epitheliomen, Dyskeratosen u. Warzen; weniger gut sind die Erfolge bei Angiomen. (Presse méd. 56. 151—53. 28/2. 1948.)

BALZER. 4601

Sermed Akat und Hans Winterstein, *Über die tonische Kontraktion des Froschherzens*. Am stillstehenden oder schlagenden Froschherzen führt Ersatz der RINGER-Lsg. durch isoton. KCl - oder $CaCl_2$ -Lsg. zu einer ton. Kontraktion, welche durch Steigerung des Innendrucks erheblich intensiviert wird. Die Kontraktur auf KCl fällt allerdings rasch wieder ab. Die KCl -Wrkg. kommt nur bei Applikation vom Herzinnern her zustande. Sie ist durch *Novocain* nicht völlig zu beseitigen. (Arch. int. Physiol. 55. 390—96. Juni 1948. Istanbul, Univ., Physiol. Inst.)

JUNG. 4606

Albert Policard, *Experimentelle Untersuchung über die durch Beryllium hervorgerufene Granulomatose der Lunge*. Industriestaub, der *Be* enthält, führt zu Granulomen der Lunge. Bei Meerschweinchen u. Ratten konnten die gleichen Veränderungen der Lunge bei intratrachealer u. intranasaler Applikation erzeugt werden, wie sie bei Arbeitern auftreten, die der Einw. von Be-haltigem Staub ausgesetzt sind. Dabei treten keine Allgemeinrkk. auf. Es konnten 2 Formen einer örtlichen, entzündlichen Veränderung beobachtet werden: eine nodöse u. eine lobäre Form. Der ganze Prozeß hat Ähnlichkeit mit dem Morbus BESNIER-BOECK. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1778—80. 31/5. 1948.)

SIELER. 4606

F. Hauschild und H. Landbeck, *Die Wirkung einiger aliphatischer Amine am Froschdurchströmungspräparat*. Am LÄWEN-TRENDELENBURGischen Durchströmungspräp. zeigten *Athylamin*, *Diäthylamin*, *Triäthylamin*, *Athylendiamin*, *Athanolamin*, *Diäthanolamin*, *Triäthanolamin*, *Diäthylaminoäthanol*, *N-Monooxäthyläthylendiamin*, *symm. N,N'-Dioxäthyläthylendiamin* bei n. Durchströmung mit RINGER-Lsg. in hohen Dosen von 5—30 mg eine mehr oder weniger ausgeprägte Gefäßkontraktion. Wurde jedoch das Präp. durch Dauerdurchströmung mit Adrenalin-RINGER-Lsg. 1:10000000 in einen gewissen Kontrakturzustand versetzt, so bewirkten die genannten aliphat. Amine erhebliche bis stärkste vasokonstriktor. Effekte, u. zwar bereits in Konz. von ca. 0,5 γ . Die Deutung dieser unerwarteten „Sensibilisierung“ der Adrenalin-Wrkg. bietet erhebliche Schwierigkeiten. (Naunyn-Schmiedeberg Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 205. 203—09. 1948. Heidelberg, Univ., Pharmacol. Inst.)

E. LEHMANN. 4607

Irmgard Hoffmann und Ludwig Lendle, *Zur Wirkungsweise neuer insekticider Stoffe*. In umfangreichen Verss. mit *DDT* (I) wird festgestellt: 1. Eine bes. Spezifität gegenüber Insekten kommt I nicht zu; bei Fischen, Kaulquappen, Mückenlarven, Fröschen, Gelbrandkäfern erfolgte Vergiftung etw. im gleichen Konzentrationsbereich (10^{-5} — 10^{-6}). 2. An Schnecken, Daphnien, Enchyträen u. Regenwürmern zeigten sich Konz. von $2 \cdot 10^{-4}$ — 10^{-3} prakt. ungiftig. 3. Bei Injektionsverss. wurde die tödliche Dosis für den Maikäfer zu 20—30, für den Frosch zu ca. 50, für die Ratte zu ca. 200 mg/kg ermittelt. 4. Ratten vertrugen peroral bis zu 1000 mg/kg (in wss. Emulsion) ohne patholog. Erscheinungen. 5. Die Hypothese einer Nervenwanderung des I wurde nicht bestätigt (freigelegter Ischiadicus einer ligierten Froschextremität, Injektion der 3—5fachen tödlichen Dosis: keine Vergiftung). 6. Klärung über den Angriffspunkt der I-Wrkg. konnte nicht erbracht werden: Hämolyseverss. in vitro, Intracutaninjektionen am Menschen, Kreislaufwrkg. am LÄWEN-TRENDELENBURGischen Präp. u. am isolierten Herzen, Wrkg. auf glatte (Regenwurm) u. quergestreifte (Froschrectus) Muskulatur, auf Fermentsysteme in vitro (Red. der aromat. NO_2 -Gruppe, Katalasehemmung) ergaben keine bestimmten Anhaltspunkte. 7. Antagonist. (Antidot-) Wrkgg. wurden nicht festgestellt an den körpereigenen bzw. -fremden Stoffen Boviserin, Pepton, Alanin,

Glykokoll, Tyrosin, Tryptophan, Histidin, Glucose, Malonsäure, Urotropin, Cysthion, Thioharnstoff, Nicotinsäure, Isonicotinsäure, Sulfanilsäure, Pyridin, Nucleinsäure, Phenylendiamin. — Die Bezeichnung „Nervengift“ für I wird abgelehnt. — Letale Dosen, tox. Grenzen u. Reizwrkkg. von I, Capsaicin, Piperin, Senföf u. Benzylrhodanid werden tabellar. vergleichend wiedergegeben. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 205. 223—42. 1948. Leipzig, Univ., Pharmacol. Inst.)

E. LEHMANN. 4607

Joachim Brugsch, *Über die klinische Bedeutung der Pyrrole*. Übersicht über die wichtigsten Bausteine u. Spaltprod. der *Porphyryne*, die zum Teil für die Pathologie des Blutfarbstoffes von Bedeutung sind. Gewisses klin. Interesse hat das *Pentodyopent*, das aus 2 Pyrrolringen besteht u. im Iktusharn, der längere Zeit an der Luft gestanden hat, durch Red. entsteht. — Von Bedeutung sind vor allem Wrkkg. der *Pyrrole* (I) auf das Zentralnervensystem. Intraportale Injektion von I erzeugt Pyrrolepilepsie. Die narkotisierende Wrkg. verläuft über ein Excitationsstadium u. löst langanhaltende Hypothermie aus. An Hunden, denen I intraperitoneal injiziert worden war, kam es zu Erbrechen, später zu Streckkrämpfen oder epileptiformen Zuständen. Vf. berichtet über eigene Unterss. an Mäusen, denen verschied. synthet. hergestellte I-Abkömmlinge injiziert wurden. So kam es nach *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrol-5-carbonsäure* sowie *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxyppyrol-3-carbonsäure* zu schweren Krampfanfällen mit tödlichem Ausgang. Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, daß gewisse Begleitsymptome der akuten Porphyrie wie Lähmungen, Bewußtseinstörungen u. akute Halluzinose als Folgen einer Vergiftung durch die im patholog. Geschehen entstandenen I-Verbb. angesehen werden können. Auch die Leber ist gegen freie I-Verbb. bes. empfindlich, so daß eventuell die Synth. von Tetrapyrrolsystemen zum Teil auch eine Schutzmaßnahme des Organismus sein könnte. Die Zusammenlagerung der I zum Porphyrin scheint auch im Organismus einen ähnlichen Weg zu gehen wie der von H. FISCHER bei der Synth. des Äthioporphyrin I beschrittene, wo sich kernbromiertes Pyromethan durch Selbstkondensation zusammenlagert. (Pharmazie 3. 385—90. Sept. 1948. Berlin, Charité, I. Med. Klinik.)

KRONEBERG. 4607

M. R. Bonsmann, *Zur Pharmakologie der Chinaalkaloide*. Aus Gründen der Chinin-(I)-Verknappung wurde das *Prochinin* (II), bestehend aus 47,5% Cinchonin (III), 47,5% Cinchonidin (IV) u. 5% Chinidin (V), an Fröschen, Mäusen, Ratten, Meerschweinchen u. Katzen pharmakol. geprüft. Es ergab sich: 1. Letale Dosen (subcutan) für I, II, III u. V etwa gleich; 2. die nach wiederholten intramuskulären Injektionen von I beim Meerschweinchen auftretenden sterilen Abscesse wurden nach II nicht beobachtet. 3. 0,05 g/kg II bewirkten Temp.-Sturz bis um 4° ohne Kollapserscheinungen. Auch III u. V bewirkten Temp.-Abfall bis zu 3°, I dagegen nur bei wenigen Tieren einen solchen bis zu 1,5°. 4. Nach I wurde (nicht regelmäßig) Anstieg (bis zu 43%), nach II Abfall der Leukozytenwerte (17—60%) gefunden. 5. I, II, III u. V führten zu Senkung der Hämoglobin- u. Serumproteinwerte für einige Std., bes. III (20—28%) nach 0,05 g/kg Meerschweinchen. — IV wurde nicht gesondert geprüft. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 205. 129—36. 1948. Berlin-Dahlem, Inst. für allg. Hyg.)

E. LEHMANN. 4607

W. Koch, *Versuche mit Weizenkeimöl bei seuchenhaftem Verkälben*. Verss. mit parenteraler Verabreichung von *Weizenkeimöl* (I) an 717 tragende Kühe in verschied. Betrieben ergaben, daß die Meth. für die Verhinderung des seuchenhaften Verkälbens nicht geeignet war. Die Wrkg. in den einzelnen Betrieben war aus ungeklärten Gründen ungleich, Unterschiede im Verh. verschied. Rassen wurden nicht beobachtet. Bei sterilen Kühen mit Endometritis war I stets ohne Wirkung. (Tierärztl. Umschau 3. 243—44. Aug. 1948. München, Univ., Inst. für Tierzucht.)

ERXLBEN. 4608

Henri Leclerc, *Eine Behandlung von Keuchhusten mit Knoblauch*. In 202 Fällen wurden wss. Knoblauchaufgüsse benutzt. (Presse méd. 56. 189. 13/3. 1948.)

HANNS SCHMIDT. 4608

Paul Giraud, René Barnard, Raoul Guérrini-Péllissier und Liliane Guérrini-Péllissier, *Neuer Fortschritt auf dem Gebiet der Behandlung der visceralen Leishmaniose*. In 50 Vergleichsverss. stellten Vf. fest, daß intramuskulär injiziertes *N-Methylglucamin-antimonial* (= *Glucantim* = 2168RP), eventuell unter Zusatz von *4,4-Diamidinophenoxypentan* (= *Diamidin*), besser wirkt als andere Sb.-Mittel. (Presse méd. 56. 519. 24/7. 1948. Marseille.)

HANNS SCHMIDT. 4610

G. N. Perschin, *Neue Mitteilungen zur Frage, wie die Wirkung der Sulfonamide zustande kommt*. Die *Sulfonamide* (I), *Sulfonylamid*, *Sulfidin* u. *Sulfosol* haben auf die Indophenoloxydase der Bakterien (II) keine Wrkg.; die bakteriostat. Wrkg. dieser Verbb. läßt sich nicht mit dem Einfl. auf oxydierende Fermente der II erklären. Nach

Meinung des Vf. beruht die Wrkg. vielmehr darauf, daß die II die Fähigkeit, N-haltige Verb. zu synthetisieren, verlieren. Bei der biol. Synth. der *Purine*, die durch die Wrkg. der I gestört wird, ist nach Ansicht des Vf. die *p-Aminobenzoesäure* (III) beteiligt. Da diese aber ein Strukturelement des *Vitamins Bc* (*Folsäure*; IV) ist u. die I die biol. Synth. dieses Vitamins zurückdrängen, dürfte die Behinderung der III-Synth. auch die bakterielle Bldg. des *Methionins* (vielleicht auch anderer Aminosäuren) der *Purine* u. *Pyrimidine* (*Thymid*) hemmen. Damit wird der Synth. des IV das nötige Aufbaumaterial zur Bldg. des *Nucleoproteins* entzogen. Der in Wachstum u. Vermehrung behinderte Mikroorganismus unterliegt somit im Kampf mit dem Makroorganismus, dem ein vorübergehender Stillstand des Zellwachstums nicht schadet. Hiermit erklärt sich aber auch, daß der Makroorganismus bei Überdosierung von I durch das Aufhören des Wachstums u. der Vermehrung seiner Zellen schwer geschädigt werden kann. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 26. 837—44. Nov./Dez. 1948. Moskau.)

H. JÜRGENS. 4610

Hedwig Langecker, *Über Sulfonamide. Sulfanilamid, N₁-Acetylsulfanilamid = N-Sulfanilacetamid = Albucid, 2-Sulfanilamidopyridin = Eubasin, 2-Sulfanilamidothiazol = Eleudron, 2-Sulfanilamido-5-äthylthiodiazol = Globucid, 2-Sulfanilamidopyrimidin = Sulfadiazin = Pyrimal, 2-Sulfanilamido-4-methylpyrimidin = Sulfamerazin* (I) (F. 233^o) u. ein Teil ihrer Acetyl-deriv. wurden auf Löslichkeit in W., physiol. NaCl-Lsg., Phosphatpuffern von verschied. pH bei 20, 25 u. 37^o, in Serum u. Harn untersucht. Die Einzeldaten sind, erweitert durch zahlreiche Angaben der Literatur (auch über andere Sulfonamide), in Tabellen wiedergegeben. Die Löslichkeit nimmt mit steigendem pH zu; sie ist im Serum größer als in einer entsprechenden Pufferlsg.; im Harn ist sie von pH u. Pufferkapazität abhängig. Acetylierte Verb. sind im Harn zum Teil schlechter lösl. als im Serum. Jedes Sulfonamid zeigt über diese Befunde hinaus ein individuelles Verhalten. — Clearance u. Rückresorption der Sulfonamide nach der Literatur werden diskutiert. — Bilanzverss. an Ratten mit I (peroral u. intravenös) ergaben ein beträchtliches Defizit (25—50%), dargestellt durch den nicht mit N-(1-Naphthyl)-äthylendiamindihydrochlorid kuppelbaren Anteil, der auch nach Red. des Harns mit SnCl₂ bzw. Zn-Staub nicht zunahm. I als 4-Methylverb. scheint bes. leicht oxydierbar zu sein, da nach der Literatur von anderen Sulfonamiden viel größere Mengen wiedergefunden wurden. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 205. 291—301. 1948. Berlin, Schering A. G.)

E. LEHMANN. 4610

G. Jorns, *Chemotherapie und Phagocytose*. Zur Klärung der Frage, welchen Anteil an den Erfolgen der Chemotherapie (bes. mit Sulfonamiden) das Mittel u. welchen Anteil die Abwehrkräfte des Körpers haben, studierte Vf. in umfangreichen Verss. in vivo u. in vitro die Beeinflussung der Phagocytosefähigkeit weißer Blutkörperchen durch *Badional, Tibatin, Eleudron, Globucid, Albucid, Euvernal, Eubasin, Cibazol, Promtosil solubile, Globucid-Puder, Marfamil-Puder, Penicillin, Pyrifur*, zum Teil in kombinierter Anwendung. Die Phagocytose der aus menschlichem Blut gewonnenen, in Eigenserum aufgeschwemmten Leukocyten wurde mit Hilfe von Tuscheteilchen u. mit Aufschwemmungen von Colibakterien in verschied. Medien gemessen. Die Konz. der Sulfonamide betragen 10—40 mg %. Bestimmt wurden der *Phagocytosefaktor* (Zahl der phagocytierten Neutrophilen nach 15, 30 u. 60 Min./Zellzahl bei Versuchsbeginn) u. der *Phagocytoseindex* (Durchschnittszahl der von den einzelnen Phagocyten aufgenommenen Keime). Es ergab sich überraschend eine erhebliche Steigerung der Phagocytosefähigkeit, wenn die Sulfonamide 15 Min. vor der Bakterienaufschwemmung dem Citratblut zugesetzt wurden. Bei gleichzeitigem Zusatz war dies nicht der Fall. Es wird geschlossen, daß die Sulfonamide eine opsoninartige Wrkg. entfalten. Eine Bestätigung für diese Annahme bildet das Absinken der Phagocytosewerte um ca. 50% in Verss. mit inakt. Serum. — Aus Verss. an gonorrhöekranken Frauen ergab sich, daß die der Fieberkur mit Pyrifur vorausgehende Sulfonamid-anwendung sehr viel wirksamer ist als das umgekehrte Verfahren. Die Phagocytose wies bereits nach dem Sulfonamidstoß eine deutliche Steigerung auf, eine weitere erhebliche Zunahme nach Pyrifur. Der Heilerfolg betrug unter diesen Bedingungen 96%! — Auch Penicillin erhöhte die Phagocytosefähigkeit der Neutrophilen, u. zwar nur, wenn es vor der Bakterienaufschwemmung dem Blut zugesetzt wurde. — An Kranken mit herabgesetzter Phagocytosefähigkeit (nach eitrigen Infektionen) ließ diese sich stark steigern durch Injektionen von *Ephedralin*, dem eine leukocytenausschwemmende Wrkg. zugesprochen wird; *Cortenuil* wirkte schwächer in gleichem Sinne, während *Germanin* sich als wirkungslos erwies. Hiernach erscheinen die beiden erstgenannten Mittel bes. zur Unterstützung der Sulfonamidtherapie geeignet. (Zbl. Chirurg. 73. 785—96. 1948. Arnstadt/Thür., Städt. Krankenhaus.)

E. LEHMANN. 4610

Georges Garnier, *Mißbräuche und Gefahren der lokalen Sulfonamidtherapie*. Vf. behandelt die durch unmäßige Benutzung von Sulfonamidpulver bewirkten Hautschädigungen u. Hautsensibilisationen u. führt 4 Fälle bes. an. (Presse méd. 56. 850—51. 4/12. 1948. Paris.)

HANNS SCHEIDT. 4610

W. Burckhardt, *Photoallergische Ekzeme durch Sulfanilamidsalben*. Bei Behandlung mit Sulfonamidsalben trat bei 5 unter 2000 Patienten ein medikamentöses Ekzem auf, u. zwar beschränkt auf belichtete Hautstellen. Die Latenzzeit betrug mindestens 5 Tage. Eine Testprobe auf diese Überempfindlichkeit gegenüber Sulfonamid plus Licht wird beschrieben. (Dermatologica [Basel] 96. 280—85. 1948. Zürich.)

E. LEHMANN. 4610

Karl Seelkopf und Robert von Werz, *Versuche über die Behandlung des Gasödems durch Einatmung von Sauerstoff*. Mit Gasödem-Mischkulturen aus Gartererde beimpfte Meerschweinchen werden sofort nach der Infektion für 2—3 Stdn. einer O₂-Überdruckbehandlung von 3,5 at ausgesetzt. Obwohl die O₂-Tension am Ort der Infektion die anaeroben Erreger mit Sicherheit abtötet u. die Sporen am Auskeimen hindert, zeigt sich kein Erfolg bezüglich der Überlebenszeit. Diese wird jedoch auf das 3 $\frac{1}{2}$ -fache verlängert, wenn mit 1 at O₂ bei gleichzeitiger Applikation von großen Dosen (bis zu viermal 1200 mg/kg intramuskulär) *Globucid* gearbeitet wird, das gegen Anaerobier nur wenig wirksam ist. Hieraus geht die erhebliche Bedeutung der O₂-zehrenden Begleitbakterien bei Gasödem hervor. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 205. 480—89. 1948.)

SCHELOTTMANN. 4610

Heinz Werner Voigt, *Über die Verträglichkeit des Globucid*. Bericht über Erfahrungen bei der Anwendung von *Globucid* an über 1000 Fällen. Große Dosen des Präp. werden am besten in Form der Dauertropfinfusion (20—50 g in 2000 cm³ pro Tag mindestens über 48 Stdn.) vertragen. Schwere Nierenschädigung gilt als Kontraindikation. Ausgesprochen schwere Nebenwrgg. wurden nicht beobachtet, leichtere verschied. Art (Magenbeschwerden, Cyanose, Reizerscheinungen, nach intravenöser Injektion Hitzegefühl, Brechreiz, individuelle Überempfindlichkeit u. a.) ließen sich leicht beheben bzw. vermeiden. (Zbl. Chirurg. 73. 1236—43. 1948. Steinberg/Angeln.)

E. LEHMANN. 4610

H. A. Heinsen, *Amindan, ein neues Sulfonamidpräparat, und seine Anwendung bei Infektionen der Harnwege*. *Amindan*, eine Verb. aus 1 Mol. Sulfanilamid + 1 Mol. Sulfosalicylsäure (VIAL u. UHLMANN, Frankfurt a. M.), trägt im Unterschied zu den bekannten Sulfonamiden eine freie Sulfonamidgruppe. Die handelsüblichen Tabletten enthalten einen Zusatz von NaHCO₃. Das Präp. bewährte sich ausgezeichnet bei verschied. Erkrankungen der Harnwege, auch bei Pneumonien, Anginen u. Meningitiden, besitzt ausgeprägten antipyret. Effekt u. zeigt starke antibakterielle Wrkg. bei relativ niedriger Dosierung (im allg. 10—22 g insgesamt, verteilt auf 5—7 Tage). (Z. Urol. 41. 199—202. 1948. Göttingen.)

E. LEHMANN. 4610

Gustav Vollmer und Rudolf Schröder, *Eosinophilie — ein Vorbote der Salvarsan-Dermatitis?* 3 Wochen nach einer kombinierten Neo-Salvarsan-Bismogenol-Kur traten bei einer wegen *Lues latens* erstmalig behandelten Patientin urticarielle Hauterscheinungen auf, 10 Tage später war eine Salvarsan-Dermatitis einwandfrei erkennbar. Vf. diskutiert die Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen der bereits 10 Tage nach der letzten Salvarsaninjektion festgestellten hochgradigen Eosinophilie (29% Eos.) mit der erst wesentlich später erkennbaren Dermatitis. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 5. 287—92. 1/10. 1948. Bad Kreuznach, Diakon-Anst.)

E. LEHMANN. 4610

Philipp Janson, *Welche Therapie ist als die derzeit optimale der Vulvovaginitis gonorrhoeica infantum anzusehen?* In 15 Fällen erfolgte ohne Ausnahme Heilung durch kombinierte Behandlung mit *Supronal*, *Cyren B* (I) u. *Penicillin* (II). Bei Anwendung von I + II 6 Versager unter 20 Fällen. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 5. 300—02. 1/10. 1948. Wald Fischbach/Pfalz, Krankenanst. Maria-Rosenberg.)

E. LEHMANN. 4610

Broch, *Allgemeines über Forschung, Darstellung und Applikation von Antibiotieis*. (Tunisie méd. 35. 249—71. April 1948.)

IRRGANG. 4611

W. Blaiçh, *Penicillin-Nebenwirkungen und ihre Deutung*. Östrogen Effekt des Penicillins an der Maus u. Gefäßerweiterung (Augenhintergrund) beim Menschen nach dem Präp. deuten auf Beeinflussung des vegetativen Nervensyst. bzw. Erhöhung des Vagotonus in bestimmten Körperabschnitten. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 5. 308—09. 1/10. 1948. Münster.)

E. LEHMANN. 4611

Heite, *Tierexperimenteller Beitrag über die gegenseitige Beeinflussung von Penicillin und Neosalvarsan*. Verss. an mit Trypanosomen infizierten weißen Mäusen ergaben,

daß die *Salvarsan* (I)-Wrkg. durch *Penicillin* (II) nicht beeinflusst wird. Ebenso erfuhr die II-Wrkg. bei Streptokokkenverras. keine Einbuße durch gleichzeitige I-Gabe. Bei der Recurrensinfektion war eine einwandfreie Summationswrkg. festzustellen. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 5. 51—52. 15/7. 1948. Münster.) RUBENOW. 4611

H. Löhe und H. Teller, *Ungewöhnliche Nebenwirkungen bei Penicillin*. *Penicillin* erwies sich in einem Falle von *Salvarsandermatitis* als ungeeignetes Therapeuticum; es zeigte starke Allergenwrkg., u. keinen „dermatotropen“ bzw. desensibilisierenden Effekt. Sonstige Nebenwrkgg. werden an Hand der Literatur kurz besprochen. (Dermatol. Wschr. 119. 645—50. 1947/48. Berlin, Rudolf-Virchow-Krankenhaus.)

E. LEHMANN. 4611

M. Maire und G. Graeflin, *Resultate der Penicillintherapie der Gonorrhöe an der Basler Klinik*. Von 263 Patienten wurden mit einem *Penicillin*stoß (meist fünfmal 40 000 E. in 2std. Abständen) 244, mit 2 Stößen weitere 16 (davon 5 mit zusätzlicher *Pyriker*behandlung) geheilt. Mit einer Injektion von 300 000 E. wurden von 38 Fällen 36, mit 2 Injektionen ein weiterer Fall geheilt. (Dermatologica [Basel] 96. 288—89. 1948.)

E. LEHMANN. 4611

M. L. Menges, *Über Nebenerscheinungen bei der Penicillinbehandlung Gonorrhöer-Kranker*. Beobachtungen an 1000 Patienten ergaben eine außerordentlich geringe Toxizität des *Penicillins*. Nebenerscheinungen, Fieber, Kopfschmerzen, Abgeschlagenheit, Schweißausbrüche traten häufiger bei Frauen als bei Männern auf, nicht aber bei Kindern. Bei Frauen wurden verstärkte u. verfrühte Menstrualblutungen beobachtet. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 5. 29—32. Darmstadt-Eberstadt, Städt. Krankenanstalten.)

RUBENOW. 4611

A. Bessemans und R. Derom, *Über die Diskordanz der alleinigen antisiphilitischen Penicillintherapie bei Menschen und Kaninchen*. Übersicht über die üblichen *Penicillingaben* bei verschied. Stadien der Syphilis. Diesen Dosen werden die experimentellen Mengen gegenübergestellt, die zur Heilung der Syphilis beim Kaninchen notwendig sind. Die Unterschiede werden diskutiert. Reichliche Literaturübersicht. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6.] 13. 60—70. 1948. Gent, Univ., Inst. f. Hygiene u. Bakteriol.)

BALZER. 4611

F. J. Misgeld, *Die Penicillinbehandlung des Erysipeloids*. Beschreibung eines Falles von Fingererysipeloid, der durch *Penicillin* (I)-Behandlung (1820 000 E) geheilt wurde. Die Behandlung des Erysipeloids mit I kommt in Frage, wenn neben lokalen Veränderungen sich Komplikationen finden, z. B. regionäre Gelenkschwellungen, die durch I eine schnelle Rückbildg. erfahren (vgl. C. 1949 I. 709). (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 5. 99—101. 1/8. 1948. Berlin-Schönberg, Auguste-Viktoria-Krankenhaus.)

RUBENOW. 4611

Lucien Rouquês, Marcel David und Jean Pautrat, *Die milderen Formen und die latenten Formen von akuter Meningitis und von Gehirnabszessen bei mit Penicillin behandelten Personen*. Mitt. über je einen weibl. Patienten. (Presse méd. 56. 194—95. 20/3. 1948.)

HANNS SCHMIDT. 4611

H. Lux und L. Mangeney, *Zwei Fälle von mit erheblichen Dosen von Penicillin geheimer akuter schwerer Thromboangiitis*. Tägliche Dosen bis zu 2,4 Mill. E. bewirkten keinerlei arterielle Schädigungen. (Presse méd. 56. 374. 29/5. 1948.)

HANNS SCHMIDT. 4611

L. Arné, *Die lokale Penicillintherapie bei der Behandlung von akuten Lungenkrankheiten*. Vf. beschreibt 14 Fälle, bei denen *Penicillin* direkt an das Lungenparenchym herangebracht wird. Entweder wurden 3mal täglich je 15- bis 20000 E. auf bronchialen Wege als Aerosol gegeben oder 2mal wöchentlich je 50- bis 100000 E. endoskop. mit Hilfe des Bronchoskops bzw. einer Sonde. Oder es wurden auf transparietalem Wege 1—4 intrapulmonär Injektionen in Abständen von 2—4 Tagen in Dosen von je 40- bis 100000 E. (8—10 cm³) gegeben u. evtl. mit intramuskulären Injektionen von täglich bis zu 400000 E. kombiniert. Komplikationen traten nicht auf. (Jr. Méd. Bordeaux Sud-Ouest 125. 55—62. Febr. 1948. Service de Clinique méd. du Prof. Creyx.)

HANNS SCHMIDT. 4611

Benmussa, *Tuberkulosebehandlung mit Streptomycin*. Mitt. über 47 Fälle von verschied. Tbc-Arten; gerade in sehr schweren Fällen (bes. bei Lungen-, Meningitis- u. Laryngitis-Tbc.) war die Wrkg. am besten. (Tunisie méd. 36. 335—53. Mai 1948. L'Hôpital Charles Nicolle.)

HANNS SCHMIDT. 4611

Ernst Frey, *Die Gegenwirkung von Atropin gegen Acetylcholin*. Vf. versucht, die Ursache des spezif. an den parasympath. Nervenenden auftretenden Antagonismus *Atropin* (I)-*Acetylcholin* (II) zu klären. Hauptergebnisse der vielseitigen Verss.: 1. Ein allg. Antagonismus liegt nicht vor, wie auch eine allg. gegenseitige physikal.-chem.

Beeinflussung, z. B. Komplexbldg. nicht stattfindet (Gefrierpunkt, Mol.-Gew. u. -Refraction). 2. I zeigt keinen Einfl. auf die Cholinesterase bzw. ihre Hemmung durch Physostigmin. 3. Allg. Permeabilitätsbeeinflussung durch I findet nicht statt (Farbretentionsvers.). 4. Der I-II-Antagonismus ist von anderer Art als der von *Curare* gegen II. 5. I-Zusatz beeinflusst die Grenzflächenspannung von II-Lsgg. im Sinne einer Verdrängung des II aus der Grenzfläche Öl-W.; dieser Antagonismus ist jedoch unspezifisch. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 205. 137—57. 1948. Göttingen, Univ., Pharmakol. Inst.) E. LEHMANN. 4620

Erwin Rosenau, *Die Lachgasnarkose in der Chirurgie*. Besprechung der Geschichte u. des Wirkungsmechanismus (Vorzüge u. Nachteile des Narkoseapp., Mischnarkose mit Lachgas u. Äther). (Aerztl. Wschr. 3. 551—58. 30/9. 1948. Neustadt/Holstein, Chirurg. Klinik.) CARLS. 4621

Camelin, Pellerat, Murat und M. F. Mageraud, *Behandlung von akutem Gelenkrheumatismus durch Sublosan-Salicylat intravenös*. 61 Patienten wurden vergleichsweise a) mit *Na-Salicylat* (I) per os bzw. intravenös oder b) alle 8 Stdn. mit 2—3 g I in 10%ig. Glukoselsg. + 1 Ampulle *Sublosan 25* (II) (insgesamt 30—40 cm³) intravenös behandelt. II bewirkt eine stabilere u. homogenere Verteilung von I im Organismus ohne Nebenerscheinungen u. ohne Venenverhärtung. Vff. empfehlen in allen Fällen eine saure Ernährung u. bicarbonathaltige Getränke. (Le Lyon Médical. 12/9. 1948. Ref. nach J. Méd. Bordeaux Sud-Ouest 125. 404. Sept. 1948.) HANNS SCHMIDT. 4621

Hans Deuretsbacher, *Die Behandlung der Kinderlähmung mit hohen Dosen Pyramidon*. Kinder bis zu 5 Jahren bekamen 4 Tage lang (Tag u. Nacht) 3std. 0,25 g *Pyramidon* (I) Gesamtmenge 8 g, Kinder von 5—14 Jahren über 4 Tage 3std. 0,5 g I, Gesamtmenge 16 g I, Erwachsene über 14 Jahre über 4 Tage 3std. 0,75 g I, Gesamtmenge 24 g. I zeigte keinen schädigenden Einfluß. Von 141 Patienten im präparalyt. Stadium bekam kein einziger Lähmungen. (Dtsch. med. Wschr. 73. 528—29. 5/11. 1948. Innsbruck, Univ., Kinderklinik.) KUNZMANN. 4621

J. J. Dubarry und P. Rumeau, *Versuch der Behandlung von Zwölffingerdarmgeschwüren mit Novocain intravenös*. In 13 Fällen wurden tägliche langsame Injektionen von 10 cm³ 1%ig. *Novocain* (I) meist gut vertragen. I wird zur weiteren Erprobung empfohlen, bes. wenn andere Mittel, die an sich sicherere u. bleibendere Wrkgg. zeigen, versagen. (J. Méd. Bordeaux Sud-Ouest 125. 81—82. Febr. 1948.)

HANNS SCHMIDT. 4621

Rasvan-Djuvara und Mircea Coucou, *Behandlung von Schockzuständen durch intravenöse Novocaininjektionen*. Vff. berichten über ihre Erfahrungen bei der Anwendung des *Novocains* bei Schockzuständen. Es wurden 10—20 cm³ der 1%ig. Lsg. langsam intravenös injiziert. Danach deutliche Besserung des Pulses u. Ansteigen des Blutdrucks. Der Wirkungsmechanismus ist noch nicht bekannt. Die Behandlung ist einfach u. gefahrlos; sie wird zur Schocktherapie generell empfohlen. (Presse méd. 56. 157. 23/2. 1948. Hôpitaux de Bezaud, Rumänien.) BALZER. 4621

Werner Krebs, *Die Periduralanästhesie in der Urologie*. Beschreibung einer Technik, die sich bei 205 urolog. Operationen bewährte. Dosierung: 30—40 cm³ einer 2%ig. *Pantocain*-Lsg. + 3—4 Tropfen *Suprarenin*-Lsg. 1:1000. (Z. Urol. 41. 169—71. 1948. Berlin, Krankenh. Friedrichshain, Urolog. Abtlg.) E. LEHMANN. 4621

Georg Hubert, *Eigenbeobachtungen über die Wirkung der Impletolbehandlung*. Erfahrungsbericht über 189 Fälle. (Hippokrates 19. 290—93. Sept. 1948. Oberstdorf im Allgäu.) E. LEHMANN. 4621

A. Ameline, *Behandlung von Dysmenorrhöen mit synthetischen Antihistaminen*. Die Patienten bekamen zuerst das Präp. 2339 *R.P.* u. seit ca. 18 Monaten *Neoantergan*. Das Medikament wurde peroral verabfolgt u. die Dosis von insgesamt 0,50 g nicht überschritten. Einige Patienten wurden bereits durch eine einzige Behandlung geheilt, andere mußten 2 Kuren durchmachen, während bei der dritten Gruppe nach einer Scheinheilung von 8—10 Monaten Dauer eine neue Kur durchgeführt werden mußte. (Presse méd. 56. 821. 20/11. 1948.) G. SCHULZE. 4625

G. L. Brown, B. Delisle Burns und W. Feldberg, *Der Einfluß von Diisopropylfluorophosphonat auf die neuromuskuläre Übertragung bei der Katze*. *Diisopropylfluorophosphonat* (I) in Dosen bis 2 mg intraarteriell an der Katze beeinflusst die Spannungsrk. des entnervten Tibialis ant. nicht. Die Rk. des Muskels auf intraarterielles *Acetylcholin* (II) dagegen ist verstärkt u. verlängert, außerdem folgt ihr eine irreversible Verminderung der Spannungsentw. auf direkte elektr. Reizung. — Wird am Nerv-Muskelpräp. nach Brown in 10 Sek.-Intervallen ein Nervenreiz gegeben, so folgt der arteriellen Gabe von 100—200 µg I eine vermehrte Spannungsentw. bei den Zuckungen, welche aber

innerhalb 30—40 Min. wieder abfällt u. von einer Periode verminderter Spannung gefolgt ist. Dosen um 1 mg I führen zu einer kurz dauernden erheblichen Vermehrung der Antwort, welcher ein schneller Abfall unter den Ausgangswert folgt. Bei Reizen mit einer Frequenz von 50—100/Sek. fällt die Muskelspannung nach I schon während des Tetanus schnell ab u. bleibt bei den folgenden Zuckungen sehr gering. In 1—2 Min. kommt volle Erholung, falls in 10 Sek.-Intervallen weiter gereizt wird. Eine wesentlich längere Depression der Einzelzuckungen folgt einer intraarteriellen Gabe von 2,5—5 µg II. — Aktionspotentialmessungen zeigten, daß sowohl die vermehrte wie verminderte Spannungsentw. zeigende Zuckung nach I eigentlich eine Kontraktionsserie darstellt. — Bei intravenöser I-Gabe waren zur Erreichung derselben Erscheinungen sehr hohe Dosen — bis 10 mg/kg — notwendig. (J. Physiology 107. 346—53. 25/6. 1948. London, Hampstead, Nat. Inst. for Med. Res., u. Cambridge, Univ., Physiol. Labor.)

JUNG. 4628

R. Joyeux, *Yohimbin, ein wertvolles Hilfsmittel beim paralytischen postoperativen Ileus*. Eine intravenöse Injektion von 10 mg (evtl. nach 2 Tagen wiederholt) bewirkte im Laufe von 3 Stdn. bedeutende Anregung der Darmtätigkeit u. Stuhlentleerung ohne schädliche Nebenwirkungen. (Presse méd. 56. 664. 25/9. 1948. Montpellier.)

HANNS SCHMIDT. 4628

Gerd Habelmann, *Postoperative Kreislaufstörungen und Möglichkeiten ihrer Behandlung*. An frisch operierten Patienten wird das Verh. von Blutdruck, Herz- u. Pulsfrequenz, Atemfrequenz u. -tiefe, Alkalireserve u. Blutzucker nach Gaben von Analgetics der Adrenalin-Campherreihe u. *Strychnin* (I) geprüft. Medikamente wie Cardiazol, Coramin, Sympatol usw. greifen vorwiegend zentral an, während ihre peripheren Rkk. mit großer Wahrscheinlichkeit sek.-reflektor. ausgelöst werden. Die zentralen Analgetica weisen eine Reihe nachteiliger Wrkkg. auf, wie z. B. Tachycardie bei abnehmendem Schlagvolumen. Demgegenüber zeigt I andere Wrkkg.: so nimmt z. B. die Herzfrequenz weniger stark zu, die Blutdruckamplitude vergrößert sich. I hat keine bes. Weckwrkg., bahnt aber den Effekt physiol. Reize an, wie z. B. den der Kohlensäure auf das Atemzentrum. Auch die Wrkg. von Analgetics selbst wird durch I verstärkt. Die Alkalireserve steigt nach I rascher an als nach den anderen Weckmitteln. Hierbei hat sich als zweckmäßiges Pharmakon die *Strychninsäure* (II) (Movellan-ASTA) erwiesen, da diese eine Depotwrkg. besitzt. Es handelt sich aber nicht um ein Resorptions-, sondern um ein Umwandlungsdepot, in dem die an sich unwirksame II durch den Organismus langsam zum wirksamen I red. wird. Eine in dieser Form betriebene I-Therapie bei postoperativen Kreislaufstörungen erweist sich als zweckmäßig u. kann bei geeigneter Indikation bessere Erfolge haben als die Verabfolgung der üblichen Analgetica. (Arztl. Forsch. 2. 472—79. 25/12. 1948.)

KRONEBERG. 4630

F. Hildebrandt, *Über Kumulation der Digitalisglykoside am Katzenherzen*. Die Früher an Meerschweinchen durchgeführten Verss. (vgl. C. 1948. I. 839) wurden an Katzen wiederholt. Es ergab sich: 1. 15% der subcutan letalen Dosis (= 35 mg/kg) *Digitoxin* (I) subcutan als Vordosis führen zu einer Steigerung, 30% zu einer Verminderung der Resistenz gegen *Strophantin* (II) (intravenös). Ersterer Wrkg. klingt nach einigen Tagen ab, die höhere Dosis I dagegen macht die Tiere von vornherein gegen II empfindlicher, u. zwar über 8 Tage hinaus. 2. Wurde II als Vordosis (in gleichen %-Sätzen der letalen Dosis) gegeben, so zeigte die geringere Konz. keinen Einfl., während die höhere eine Zustandsänderung am Herzen bewirkt, die (nach 5 Tagen) zur Verträglichkeit höherer II-Dosen (Mittelwert 136% der I. Dosis) führt; nach 8 Tagen ist die Wrkg. abgeklungen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 205. 210—15. 1948. Gießen, Univ., Pharmakol. Inst.)

E. LEHMANN. 4630

Harald Wunnike, *Über die Behandlung der Diarrhöen bei Eiweißmangelschäden mit Lactomyrtilin*. Nach Erfahrungen an 37 Patienten bewährte sich das Präp. *Lactomyrtilin* (aus Milcheiweiß u. Gerbstoffen von *Vaccinium Myrtillus*, tanninfrei) in der Therapie diarrhoischer Zustände, bes. bei Eiweißmangelzuständen. Beschwerden wurden auch bei Gaben von 60 g/Tag nicht festgestellt. (Hippokratès 19. 284—87. Sept. 1948. Berlin-Lichterfelde, Rittberg-Krankenh.)

E. LEHMANN. 4647

L. Montel, *Die Behandlung von Amöbiasis. Entwicklung neuer Ideen und neue Fortschritte. Emetin* kann für sich allein Amöbendysenterie nicht heilen; auch die Kombination mit *Sulfonamiden* bringt keinen entscheidenden Fortschritt. Ähnlich wirksam scheint *Conessin* zu sein. Günstig wirken synthet. oestrogene Stoffe. Die meisten der bisher benutzten Mittel sind jedoch nur Hilfsmittel. (Presse méd. 56. 853—54. 4/12. 1948. Marseille.)

HANNS SCHMIDT. 4649

L. Rouques, *Emetin zur peroralen Behandlung von Darmamöbiasis*. Mitt. über 30 Fälle von Ruhr mit Anwendung von *Emetinhydrochlorid*-Tabletten. (Presse méd. 56. 312. 24/4. 1948.)

HANNS SCHMIDT. 4649

Franz Koch, *Über Äthylurethanbehandlung der Mykosis fungoides*. In 2 Fällen von *Mykosis fungoides* gelang es, durch Äthylurethan peroral (1—4 g/Tag steigend; Gesamtdosis 100 bzw. 150 g) die Tumoren zum Verschwinden bzw. zu starkem Rückgang zu bringen. (Dermatol. Wschr. 119. 713—15. 1947/48. Wuppertal-Elberfeld, Städt. Hautklin.) E-LEHMANN. 4661

Walter Baggerd, *Das Analekzem und seine Behandlung*. Kurzer Bericht über gute Erfahrungen mit *Ekzejug* (WOLFF-Bielefeld). (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 5. 298—99. 1/10. 1948. Helpup, Kr. Lemgo.) E. LEHMANN. 4661

R. Lenggenhager, *Erfahrungen mit neuen Antiscabiosa*. Die neuen Antiscabiosa *Scabiopharm* (LA SINTETICA-Chiasso) u. *Eurax* (GEIGY AG-Basel) bewährten sich in Erprobung an je 100 Patienten gut (3 bzw. 4 Versager); die Verträglichkeit des ersten ist besser. (Dermatologica [Basel] 96. 286—87. 1948.) E. LEHMANN. 4665

Otto E. Riecker, *Zur Klinik der Speiseröhrenverätzung*. Es werden 21 Fälle von akuten Verätzungen der Speiseröhre durch Essigsäure, Sodalsg., fl. Seife, Seifenlauge, Natronlauge (Brezellauge), kaust. Soda, Rattengift u. Einweichmittel beschrieben. Über die Folgen der Verätzungen u. die Möglichkeiten ihrer Behandlung wird berichtet. (Aerztl. Wschr. 3. 592—94. 15/10. 1948. Freiburg/Br., Univ., Klinik für Hals-, Nasen- u. Ohrenkrankheiten.) BRAUKMANN. 4675

Otto Roemmele, *Bleivergiftungen bei Rotwild im Unterharz*. Kurzer Überblick über Krankheitsbild, patholog. Befunde, klin. Symptome u. Therapie bei Bleivergiftungen von Tieren. Nach VI. sind die Bleivergiftungen von Rotwild im Winter 1938/39 auf die Verfütterung von Pb-haltigem Heu aus dem Okertal (Bleihütten!) zurückzuführen. Futter von Wiesen, die in der Nähe von Bleihütten liegen, sollte man tunlichst gar nicht verfüttern oder es vor dem Trocknen gründlich waschen. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 55. 33—36. 1/2. 1948. Braunschweig, Staatl. Veterinär-Unters.-Anst.) BARZ. 4675

Otto Kurz, *Die Kalkspritzerverätzung der Augen*. Es werden die Gefahren — bes. für das Auge — bei Umgang mit Ätzkalk bzw. Kalkmilch besprochen u. der Vers. gemacht, das Zustandekommen der Augenschädigung durch Kalkspritzer als Eiweiß-fällungs-Rk. des Kalks zu erklären. Für das Ausmaß der Augenschädigung soll u. a. der Druck, mit dem das Ätzmittel ins Auge gelangt, eine wesentliche Rolle spielen. (Schweiz. med. Wschr. 78. 635—38. 3/7. 1948. Aarau, Kanton-Spital.) BRAUKMANN. 4681

Gotthart Schettler, *Hämorrhagisch-eitrige Bronchitis, Peribronchitis und Pleuritis nach Zinkschweißung*. Es wird ein Fall einer Zn-Vergiftung (Gießfieber) beschrieben, die durch Einatmen von Zn-Schweißdampf entstanden war. Die Symptome der Zn-Vergiftung u. ihre Folgeerscheinungen werden beschrieben u. die Wirkungsmöglichkeit von ZnO-Dämpfen diskutiert. (Aerztl. Wschr. 3. 598—600. 15/10. 1948. Tübingen, Univ., Med. Klinik.) BRAUKMANN. 4681

A. Policard, *Amliche britische Untersuchung über die Pneumokoniose durch Kohle*. Der Kohlenstaub hat im Laufe der Zeit eine retikuläre Fibrose der Lunge mit Hypertrophie der Peribronchial- u. Perivascularärscheiden, perifocales Emphysem u. Gefäßschäden zur Folge. Die Funktionsstörungen gehen mit dem Ergebnis der Röntgenunters. nicht parallel. In gewissen Fällen entwickeln sich unter dem Einfl. einer Infektion — fast immer Tuberkulose — Herde von kollagener Fibrose mit häufiger Verkäsung. (Presse méd. 56. 814—15. 20/11. 1948. Lyon.) BRAUKMANN. 4681

F. Pharmazie. Desinfektion.

Ernst Venth, *Nachtrag zur Gegenüberstellung des Amerikanischen Arzneibuches (U.S.P. XII) und des Deutschen Arzneibuches (DAB. 6) sowie des Ergänzungsbuches zum Deutschen Arzneibuch (Erg.-B. 6) in Nr. 5/1946 bis Nr. 6/1947 der Süddeutschen Apotheker-Zeitung*. (Vgl. C. 1948. I. 489.) (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 364—68. 31/10. 1948.) BARZ. 4750

—, *Die Britische Pharmakopöe 1948. VIII. Mitt. Tabletten*. (IX. vgl. C. 1949. I. 1142.) (Pharmac. J. 161. ([4.] 107.) 95. 7/8. 1948.) BARZ. 4750

—, *Die Britische Pharmakopöe 1948. X. Mitt. Organisch-chemische Stoffe*. (Pharmac. J. 161. ([4.] 107.) 122. 21/8. 1948.) BARZ. 4750

—, *Die Britische Pharmakopöe 1948. XI. Mitt. Antitoxine und Sera; Anhang*. (Pharmac. J. 161. ([4.] 107.) 137. 28/8. 1948.) BARZ. 4750

Guldsmeds Aktiebolaget i Stockholm, G. A. B., Stockholm, Schweden (Erfinder: E. V. J'son Virgin und S. E. Tobert), *Herstellung von voramalgamierten Metalllegierungen*,

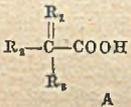
besonders für zahnärztliche Zwecke. Die Legierungen, bes. solche aus Ag u. Sn, werden in gekörntem oder pulverförmigem Zustand einer solchen Wärmebehandlung unterworfen, daß eine völlige Lsg. u. Diffusion der Komponenten ineinander erfolgt. Erst dann wird die Voralgamiierung durchgeführt. Man erhält außerordentlich gleichmäßig voramalgierte Legierungen, die sich durch gute Haltbarkeit auszeichnen. Für eine Legierung aus 70% Ag u. 25% Sn liegt das Optimum der Wärmebehandlung bei ca. 260—280° u. mindestens 2 Stunden. Aus diesen Legierungen hergestellte Amalgame erhärten in ca. 30 Minuten. (Schwed. P. 123 095 vom 16/12. 1944, ausg. 26/10. 1948.)

J. SCHMIDT. 4799

William Frederick Koch, V. St. A., *Herstellung von den Stoffwechsel beeinflussenden, oxydierend und/oder reduzierend wirkenden Heilmitteln*. Man stellt C-haltige Verbb. her, die O₂ aus Peroxyden oder O₃ aufzunehmen u. als Oxydationskatalysatoren im lebenden Organismus, bes. zur Unterstützung des reticulo-endothelialen Syst. zu wirken u. eine Allergie in Immunität umzuwandeln vermögen, indem man A., Ae., Glykolsäure, Glyoxalsäure, Glyoxal, Acetaldehyd, Essigsäure, Glycerin, Methylglyoxal, Milch-, Ameisen-, Oxal-, Malon-, Malein-, Äpfelsäure u. andere, durch Oxydation von Monosacchariden, wie Fructose oder Glucose erhältliche Stoffe oder die Monosaccharide selbst mit mindestens dem doppelten Gew. an rauchender H₂SO₄, vorzugsweise nach Mischung mit dem gleichen Gew. an H₂SO₄, erhitzt u. ein Gas durch den Reaktionsbehälter leitet, das die Prodd. in Form eines Destillats wegführt; dann extrahiert man das Destillationsprod. mit Ae., trocknet den Auszug mit wasserfreiem Na₂SO₄, mischt ihn mit überschüssigem, wasserfreiem H₂O₂ u. dampft das Gemisch im Vakuum bis zur Krystallisation oder Sirupkonsistenz ein. Die nach der Extraktion mit Ae. verbleibende Fl. wird im Vakuum über KOH eingeeengt, mit BaCl₂ oder CaCl₂ gefällt, der Nd. abfiltriert, mit warmem W. aufgenommen, im Vakuum über H₂SO₄ nach Krystallisieren gebracht u. der Überschuß an Ba mit Na₂SO₄ entfernt. Anstatt rauchender H₂SO₄ kann man ein Gemisch von H₃PO₄ u. P₂O₅ verwenden. Schließlich können die Prodd. in W. gelöst u. in Ggw. eines Sensibilisierungskatalysators mit UV-Licht bestrahlt werden. In verwickelter Reaktionsfolge scheinen sich über intermediäre Sulfonsäurestufen u. dgl. ungesätt. Verbb., wie CH₂=C=CO, OC=C=CO, CH₂=CO, OC=CO, zu bilden. — Eine Spielart des Verf. besteht darin, daß ein oder mehrere der „zucker“-artigen Ausgangsstoffe oder ihre Spaltprodd. mit einer konz. Mineralsäure u. einem als Katalysator wirkenden Halogen (J₂) gemischt werden, worauf man sie sich, gegebenenfalls unter Rühren u. Erhitzen, auflösen u. umsetzen läßt, bis das Reaktionsgemisch eine dunkel- bis rötlichbraune Farbe annimmt. J₂ scheint dabei die Abspaltung von H u. OH zu begünstigen. Fructose wird zu 2 Moll. mit je 3 C-Atomen zerlegt; die sich bildende Milchsäure liefert unter W.-Abspaltung ungesätt. Verbb. von Ketenstruktur. — Die Prodd. werden mit W. verd., in Ampullen abgefüllt u. *subcutan gegen Krebs u. dgl. injiziert*. (F. P. 940 581 vom 16/3. 1939, ausg. 16/12. 1948. E. Prior. 18/6. 1938.)

DONLE. 4807

I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz (Erfinder: H. Martin und A. Margot), *Herstellung von basischen Estern von aliphatischen tertiären Carbonsäuren*. Aliphat., tert. Carbonsäuren der allg. Formel A, in der R₁, R₂ u. R₃ gleiche oder verschied., gesätt. oder ungesätt. Alkylgruppen bedeuten, von denen mindestens eine mindestens 3 C-Atome enthält, werden mit am N tert. substituierten Aminalkoholen umgesetzt. Man kann auch von entsprechenden Deriv. der Carbonsäuren u. Aminoalkohole ausgehen. Die Prodd. sind Verbb. mit *neurotropher atropinartiger* Wrkg., jedoch ohne die Nebenwrkgg. des Atropins. — Z. B. setzt man Methyl-di-n-propyllessigsäurechlorid

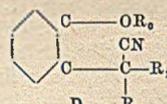
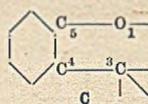
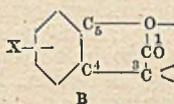
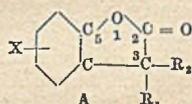


mit Diäthylaminoäthanol bei ca. 180° um. Der erhaltene Ester hat Kp.₁₁ 133—136° — Kpp.₁₁ der Ester der gleichen Säure mit folgenden Aminoalkoholen: Dimethylaminoäthanol: 115—118°, Dimethylaminopropanol: 129—132°, Diäthylaminopropanol: 147—150°, Piperidinoäthanol: 155—157°, Piperidinopropanol: 168—174°, m-Dimethylaminocyclohexanol: 148—152° (0,1 mm Hg). — Ester aus β-Chloräthyl-diäthylamin u. Methyläthyl-n-butyllessigsäure, Kp.₁₁ 137—139°. Kpp.₁₁ der Diäthylaminoäthanol-ester der folgenden Carbonsäuren: Äthyl-di-n-propyllessigsäure: 143—145°, Methyl-diisobutyllessigsäure: 150—151°, Methyl-n-propyl-n-butyllessigsäure: 147—148° (12 mm Hg), Dimethyl-n-amylessigsäure: 129—132°, Dimethyl-n-propyllessigsäure: 115—117°, Diäthylallylessigsäure: 132—137°, Methyl-n-butylisobutyllessigsäure: 150—153°, Diäthyl-n-butyllessigsäure: 106—107°. — Ester der Methyl-diisobutyllessigsäure mit Dimethylaminopropanol, Kp.₁₃ 146—149°; Methyl-n-propyl-n-butyllessigsäure-diäthylaminopropylester, Kp.₁₂ 160—162°, u. Methyläthyl-n-butyllessigsäure-m-methyläthylaminocyclohexylester, Kp._{0,1} 162—165°. (Schwed. P. 123 343 vom 3/8. 1944, ausg. 23/11. 1948. Schwz. Prior. 4/8. 1943.)

J. SCHMIDT. 4807

Abbott Laboratories, Chicago, Ill., V. St. A. (Erfinder: A. W. Weston und M. A. Spielman), Herstellung von therapeutisch wirksamen Furanoverbindungen. Man stellt Verb. der Formel A her, in der X H, Halogen, oder KW-stoffreste, die auch zu einem Ring geschlossen sein können, bedeutet. R₁ ist H oder ein gegebenenfalls substituierter KW-stoffrest, R₂ bedeutet eine N-haltige Gruppe, die mit dem Furanring über einen beliebigen KW-stoffrest mit bis 11 C-Atomen verbunden ist. Zur Herst. dieser Verb. werden 2 Wege angegeben: 1. Ausgehend von Verb. der allg. Formel B, in der C₃ nur R₁ u. H trägt. In diesem Falle wird dieses H-Atom durch Alkalimetall ersetzt u. dann dieses nach bekannten Verff. durch R₂ ersetzt. 2. Man geht von Verb. des Typus C aus, wobei O₁ eine Alkylgruppe u. C₃ eine CN-Gruppe u. 2 H-Atome trägt. Man ersetzt zunächst ein H-Atom durch Alkalimetall, dann durch R₁ oder R₂, worauf mit dem 2. H-Atom an C₃ ebenso verfahren wird. In den so gebildeten Verb. der allg. Formel D werden dann OR₁ in OH u. CN in COOH umgewandelt u. schließlich wird der Ringschluß zwischen diesen beiden Gruppen, z. B. mittels Thionylchlorid, bewirkt. — Beispiele für die 1. Herstellungsmeth.: 3-Phenyl-2(3)-benzofuranon (I) wird zunächst mit Na in Toluol am Rückfluß erhitzt u. nach Bldg. der Na-Verb. unter Eiskühlung mit β -Diäthylaminoäthylchlorid (II) in ca. 60 Stdn. umgesetzt. Man erhält 3-[β -Diäthylaminoäthyl]-3-phenyl-2(3)-furanon, Kp.₃ 195° (Ausbeute 85%), Hydrochlorid, F. 151 bis 152°, Bisulfat, F. 135—137°, quarternäres Methylbromid, F. 127—129°. In ähnlicher Weise ergibt I mit β -Dimethylaminoäthylchlorid 3-[β -Dimethylaminoäthyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranon, Kp.₂ 165—166°, Hydrochlorid, F. 209—210°; I mit γ -Diäthylamino-propylchlorid gibt 3-[γ -Diäthylaminopropyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranon, Kp.₃ 187—189°, Hydrochlorid, F. 170—171°; I mit β -Di-n-butylaminoäthylchlorid gibt 3-[β -Di-n-butylaminoäthyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranon, Kp.₂ 210—212°, Hydrochlorid, F. 120—121°; I mit γ -Di-n-diäthylaminopropylchlorid 3-[γ -Di-n-diäthylaminopropyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranon, Kp.₁ 209—210°, Hydrochlorid F. 136—137°; I mit β -Diäthylaminoisopropylchlorid gibt 3-[α -Methyl- β -diäthylaminoäthyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranon, Kp.₂ 174—175°, Hydrochlorid, F. 222—224°; mit β -Diäthylaminopropylchlorid erhält man 3-[β -Diäthylaminopropyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranon, Kp.₁ 168—169°, Hydrochlorid des Racemates, F. 191—193°; I gibt mit γ -Morpholin- β , β -dimethylpropylchlorid 3-[γ -Morpholin- β , β -dimethylpropyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranon, F. 94,5—95,5°, Hydrochlorid, F. 219—220,5°; mit β -Morpholinäthylchlorid 3-[β -Morpholinäthyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranon, Kp.₄ 225—227°, F. 95,5—96,5°, Hydrochlorid, F. 211—212°; mit β -Piperidinäthylchlorid 3-[β -Piperidinäthyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranon, F. 88—89°, Hydrochlorid, F. 214—215°; mit γ -Morpholinpropylchlorid 3-[γ -Morpholinpropyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranon, F. 83—84°, Hydrochlorid, F. 237—238°; 5-n-Propyl-3-phenyl-2(3)-benzofuranon (III) gibt mit II 5-n-Propyl-3-[β -diäthylaminoäthyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranon, Kp.₃ 207—208°, Hydrochlorid, F. 131—133°; 5-Methyl-3-phenyl-2(3)-benzofuranon (IV) mit II gibt 5-Methyl-3-[β -diäthylaminoäthyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranon, Kp.₄ 143—144,5°; 5-Chlor-3-phenyl-2(3)-benzofuranon, mit II gibt 5-Chlor-3-[β -diäthylaminoäthyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranon, F. 94—95°, Hydrochlorid, F. 187—188°; 5-Brom-3-phenyl-2(3)-benzofuranon mit II gibt 5-Brom-3-[β -diäthylaminoäthyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranon, Kp.₄ 205—206°, F.₉₀—92°, Hydrochlorid, F. 178—179°. 7-Methyl-3-phenyl-2(3)-Benzofuranon gibt mit II 7-Methyl-3-[β -diäthylaminoäthyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranon Kp.₄ 193—194°, Hydrochlorid, F. 171,5—173°. 3-[m-Tolyl]-2(3)-benzofuranon mit II gibt 3-[β -Diäthylaminoäthyl]-3-[m-tolyl]-2(3)-benzofuranon Kp.₃ 183—185°, Hydrochlorid F. 147,5—149°. 4,5-Benzo-3-phenyl-2(3)-benzofuranon mit II gibt 4,5-Benzo-3-[β -diäthylaminoäthyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranon F. 98,5—99,5°, Hydrochlorid, F. 184—185°. I gibt mit γ -Brombutyronitril durch Erhitzen unter Rückfluß 3[γ -Cyanpropyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranon, F. 98-99°. Diese Verb. wird hydriert u., da hierbei der Furanring aufgespalten wird, anschließend mit SOCl₂ behandelt. Man erhält 3-[α -Aminobutyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranonhydrochlorid, F. 108 bis 110°. I gibt mit ω -Diäthylaminoundecylchlorid 3-[ω -Diäthylaminoundecyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranon, Kp.₀₁ 205—210°, Hydrochlorid, nicht kristallisierendes Öl. I mit β -[N-Benzyl-N-n-butylamino]-äthylchlorid gibt 3-[β -[N-Benzyl-N-n-butylamino]-äthyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranon, Kp.₁ 225—227°; hieraus durch Hydrierung 3-[β -n-Butylaminoäthyl]-3-phenyl-2(3)-benzofuranon, F. 103—104°, Hydrobromid F. 150—159°. Zur Herst. von III werden p-n-Propylphenol u. Mandelsäure auf 230° erhitzt, man erhält III, F. 56—57°. Aus Methylmandelsäure, Phenol u. H₂SO₄ wird durch Erhitzen, bis die M. dunkel wird, IV erhalten, F. 88°. — Als Beispiele für die Synth. nach dem zweiten Weg sind folgende Verb. genannt. 2-Methoxybenzylcyanid wird mit Cyclohexylbromid unter Rückfluß erhitzt. Man erhält α -Cyclohexyl-2-methoxybenzylcyanid, Kp.₃ 155—157° (V). V gibt mit NaNH₂ in Bzl. das Na-Salz, das mit II unter Rückfluß erhitzt wird. Man erhält α -Cyclohexyl- α -[β -diäthylaminoäthyl]-3-methoxybenzylcyanid, Kp.₃ 169—170°

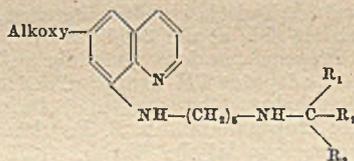
(VI). VI wird mit HBr unter Rückfluß 45 Stdn. erhitzt u. das Reaktionsprod. wird mit SOCl_2 behandelt. Man erhält 3-Cyclohexyl-3- $[\beta$ -diäthylaminoäthyl]-2(3)-benzofuranon, Kp.₃ 175—176°, Hydrochlorid, F. 142—144°. 5-Methyl-2-methoxybenzylcyanid (VII) gibt mit II 3- $[\beta$ -Diäthylaminoäthyl]-2-methoxy-5-methylbenzylcyanid, Kp.₃ 158—160°; Hydrierung u. Ringschluß führt zu 3- $[\beta$ -Diäthylaminoäthyl]-5-methyl-2(3)-benzofuranon, Kp.₄ 140—143°. VII gibt mit n-Propylbromid Propyl-2-methoxy-5-methylbenzylcyanid, Kp.₃ 129—130° (VIII). VIII mit II gibt α - $[\beta$ -Diäthylaminoäthyl]- α -propyl-2-methoxy-5-methylbenzylcyanid. Kp._{2,5} 162—164°. Durch Hydrolyse u. Ringschluß gelangt man zu 3- $[\beta$ -Diäthylaminoäthyl]-5-methyl-3-propyl-2(3)-benzofuranon Kp.₃ 153°. Benzylcyanid, NaNH_2 u. II geben β -Diäthylaminoäthylbenzylcyanid, Kp.₃ 133° (X). Na-Salz von X gibt mit Cyclohexenoxyd α -[2-Oxycyclohexyl]- α - $[\beta$ -diäthylaminoäthyl]-benzylcyanid; u. hieraus nach Hydrolyse u. Ringschluß 3- $[\beta$ -Diäthylaminoäthyl]-3-phenyl-2(3)-hexahydrobenzofuranon, Kp.₄ 199—200°. α -Phenyl- α -[o-oxypheyl]- α -aminoessigsäurehydrochlorid gibt beim Erhitzen mit SOCl_2 3-Amino-3-phenyl-2(3)-benzofuranonchlorid, 218—220° (Zers.). Die Prodd. sind Spasmolytica ohne die nachteilige Wrkg. von Atro-



pin u. Papaverin u. werden zur Behandlung von Gastrointestinal-, Bronchial- u. Urogenital-Erkrankungen verwendet. Auch zeigen sie eine starke anästhesierende Wirkung. (Schwed. P. 123 422 vom 8/3. 1946, ausg. 30/11. 1948. A. Prior. 9/3. 1945.)

J. SCHMIDT. 4807

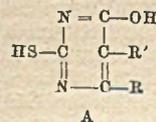
Nathan Lincoln Drake und John O'Neil van Hook, V. St. A., Herstellung von Malariaheilmitteln der nebenstehenden, allg. Formel, in der R_1 u. R_2 Alkylgruppen u. R_3 Wasserstoff oder eine Alkylgruppe sind, u. ihren Salzen. Man setzt ein 8-Amino-6-alkoxychinolin mit einem 1-Halogen-5-alkylamino-pentanolhydrogenid der Zus. Halogen $\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)\cdot\text{H}$ -Halogen um. — Beispiele: 1-Brom-5-methoxypentan (I) aus 1,5-Dibrompentan u. CH_3ONa . Kp.₁₀₀ 124,6°. Aus I u. Phthalimid-K ein Prod., das mit KOH zu 1-Amino-5-methoxypentan (II) gespalten wird. II auch durch Rk. von



NaNH_2 in fl. NH_3 mit I. 1-Isopropylamino-5-methoxypentan (III) Kp.₂₀ 93°, z. B. aus I u. Isopropylamin. III gibt mit konz. HBr 1-Brom-5-isopropylaminopentanolhydrobromid. Hieraus mit 6-Methoxy-8-aminochinolin (V) 6-Methoxy-8-(5'-isopropylaminopentylamino)-chinolin (IV). Monophosphat, F. 189—190°. — Aus Dihydropyran (VI) mit HCl, dann Isopropylamin ein Prod., das bei Hydrierung 5-Isopropylamino-1-pentanolhydrochlorid, F. 97,7—98,4°, gibt. Hieraus mit SOCl_2 5-Chlor-1-isopropylaminopentanolhydrochlorid, F. 120—123°. Umsetzung mit V zu IV. — Aus VI in analoger Weise mit tert. Butylamin 1-tert. Butylamino-5-pentanolhydrochlorid, F. 153—153,5°. Hieraus mit SOCl_2 1-tert. Butylamino-5-chlorpentanolhydrochlorid, F. 125—127°, das mit V zu 6-Methoxy-8-(5'-tert. butylaminopentylamino)-chinolinhydrochlorid, F. 169—170, umgesetzt wird. (F. P. 940 477 vom 12/2. 1947, ausg. 14/12. 1948. A. Prior. 19/2. 1946.)

DONLE. 4807

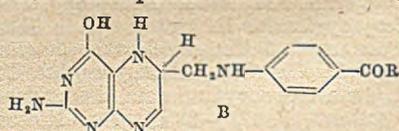
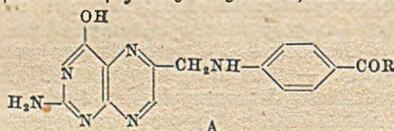
Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz (Erfinder: M. Hartmann und J. Druery), Herstellung von Pyrimidylmercaptoessigsäuren. Man setzt Halogenessigsäuren, ihre Salze oder Ester mit 2-Mercapto-6-oxypyrimidin der allg. Formel A um. In dieser bedeuten R einen KW-stoffrest mit mehr als einem C-Atom u. $\text{R}'\text{H}$ oder eine niedrigere Alkylgruppe. Nach einer 2. Arbeitsweise setzt man Carboxymethylpseudothioharnstoff, seine Ester oder Salze mit β -Ketocarbonsäureestern der allg. Formel $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{R}')\cdot\text{COOR}''$ ($\text{R}'' = \text{Alkyl}$) um. Die Prodd. dienen zur Behandlung von Hyperthyreose u. zeichnen sich gegenüber Thiouracilverb. bes. durch geringere Toxizität aus. — Z. B. werden 17 (Teile)2-Mercapto-4-n-propyl-6-oxypyrimidin in 90 3,3n-NaOH gelöst, mit 9,5 Monochloressigsäure $\frac{1}{2}$ Std. auf dem Wasserbaderwärmt u. kongo-sauer gemacht; es fällt 4-n-Propyl-6-oxypyrimidyl-(2)-mercaptoessigsäure (I), F. 152°, aus. Athylester, F. 118—119°. Weiter sind beschrieben: 4-Äthyl-6-oxypyrimidyl-(2)-mercaptoessigsäure, F. 170° (aus 2-Mercapto-4-äthyl-6-oxypyrimidin), 4-Äthyl-5-methyl-6-oxypyrimidyl-(2)-mercaptoessigsäure, F. 181—182° (aus 2-Mercapto-4-äthyl-5-methyl-6-oxypyrimidin), 4-n-Propyl-5-äthyl-6-oxypyrimidyl-(2)-mercaptoessigsäure, F. 153°; 4-Benzyl-6-oxypyrimidyl-(2)-mercaptoessig-



säure, F. 186—188°, Salz aus I u. 2-Aminothiazol, F. 123°. (Schwed. P. 123 027 vom 14/8. 1947, ausg. 19/10. 1948. Schwz. Prior. 9/10. 1946.) J. SCHMIDT. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz (Erfinder: O. Isler), Herstellung von Vitamin A und homologen Verbindungen. Man kondensiert 4-[2'.6'.6'-Trimethylcyclohexenyl-(1')] -2-methylbuten-(2)-al-(1) (I) mittels einer GRIGNARD-Rk. mit 1-Oxy-3-methylpenten-(2)-in-(4), (II) hydriert, bes. mit PdO-Katalysatoren, das erhaltene 1-Oxy-3.7-dimethyl-6-oxy-9-trimethylcyclohexenylonadien-(2.7)-in-(4) (III) zum 1-Oxy-3.7-dimethyl-6-oxy-9-trimethylcyclohexenylonatrien-(2.4.7) (IV), das acetyliert u. vorzugsweise durch Erhitzen mit J_2 oder HJ einer Allylumlagerung unterworfen u. durch Wasserabspaltung in Vitamin A (V) übergeführt wird. Man kann die beiden letzten Verfahrensstufen auch umkehren. In den Beispielen wird die Kondensation von I mit II (nach Überführung von I in die GRIGNARD-Verb.) durch Erhitzen mit Ae. unter Rückfluß durchgeführt. Hierbei wird III in einer Ausbeute von ca. 50%, bezogen auf I, erhalten. III, dickes Öl, n_D^{20} 1,527; λ_{max} bei 260 $m\mu$. Die Hydrierung von III zu IV gibt ein gelbes Öl, n_D^{20} 1,524; $\lambda_{max} > 260$ $m\mu$. Kp._{0,00001} 100—110°. Die Allylumlagerung von IV erfolgt mit HJ in PAc. unter Rückfluß zu einem orangegelbem Öl mit 10% Geh. an Vitamin A-Alkohol, der nach chromatograph. Reinigung ein gelbes Prod. (λ_{max} 325 $m\mu$) ergibt. Beim Erhitzen von IV in Methanol mit Acetanhydrid u. Eisessig unter Rückfluß ein gelbes Öl mit Vitamin-A-Wrkg. an Ratten. Nach Anreicherung an Al_2O_3 ein Prod., das die Farbreaktionen des Vitamins A zeigt (λ_{max} bei 425 $m\mu$). Die Veresterung von IV in Pyridin mit Essigsäureanhydrid führt zu einem Ester mit Kp._{0,01} 180°, n_D^{20} 1,508. (Schwed. P. 123 615 vom 18/10. 1946, ausg. 21/12. 1948. Schwz. Prior. 18/10. 1945.) J. SCHMIDT. 4809

American Cyanamid Co., Robert Bruce Angier, Coy Webster Waller und James Howard Boothe, V. St. A., Herstellung substituierter Pteridine, die wenigstens in einer tautomeren Form der Formel A entsprechen, u. ihrer Zwischenprodd. (R steht für OR' oder NR'R'', wobei R' u. R'' Wasserstoff, aliphat. oder aromat. Reste bedeuten). Man mischt zwei der drei nachfolgend genannten Reagenzien derart, daß zunächst Zwischenprodd. entstehen, oder setzt alle drei sogleich zum Endprod. um. Es handelt sich a) um 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin (I) oder eines seiner Tautomeren, b) Propenale, in denen jedes der an der Doppelbindung liegenden C-Atome ein Halogenatom oder eine OH-Gruppe u. das endständige C-Atom Wasserstoff oder in Wasserstoff überführbare Reste tragen, c) Aminobenzoesäure, ihre Salze, Ester oder Amide. Geegnete Propenale sind z. B. Reduktion (II) (2,3-Dioxyacrolein u. der tautomere 2-Oxo-3-oxypropionaldehyd); Verbb. $OCH-C(X)=C(X)-COOH$ (X gleich Halogen), z. B. α , β -Dibrom- β -formylacrylsäure, u. ihre Ester. Die 3. Komponente kann aus o-, m-, p-



Aminobenzoesäure, ihren Salzen, Estern, Amidn usw. bestehen. Die biolog. Wrkg. (stimulierende Wrkg. auf die Hämoglobinbildung; Beeinflussung der Agranulocytose; Antivitaminwrkg. usw.) hängt weitgehend von der Aminobenzoylkomponente ab: mit p-Aminobenzoesäure wird z. B. ein Prod. erhalten, das sich als Wachstumsfaktor für *Streptococcus fecalis* R. erweist. — Geht man von Aminobenzoesäureamiden aus, so verwendet man bes. solche, in denen die Gruppe -NHR den Rest einer Aminosäure vorstellt, nämlich den Rest von Glutaminsäure, Glycin, Asparaginsäure, Leucin, Alanin, Isovalin, Cystein u. a. m. In der Gruppe -NHR können auch mehrere Aminosäurereste peptidartig gebunden sein. Verbb. solcher Art liegen in p-Aminobenzoylglutamin-, p-Aminobenzoylglutamylglutamin-, p-Aminobenzoylglutamylglutamylglutamin-, p-Aminobenzoylglutamylglycylglutaminsäure usw. vor u. können als d-, l- oder dl-Form verwendet u. auf natürlichem oder synthet. Wege gewonnen werden. — Mitunter scheint das prim. Prod. eine instabile Dihydroform der Formel B zu sein, die leicht zum Pyrazin oxydiert werden kann. — Die Rk. kann in Ggw. von Lösungsm. u. alkal. Kondensationsmitteln, wie Na-Acetat, -Formiat, Di-Na-Phosphat, Pyridin, Dimethylanilin durchgeführt werden. Am besten arbeitet man oberhalb 100° u. bei pH 3—5. Die Prodd. bilden mit Säuren u. Basen Salze. — Z. B. erhitzt man 5 (Teile) II, 9 I u. 17 p-Aminobenzoylglutaminsäure (III) 15 Min. auf 145°, kühlt ab, verd. mit dem dreifachen Vol. W., filtriert, wäscht das Prod. mit W., Methylalkohol, Ae., trocknet es dann. N-[4-(2-Amino-4-oxy-6-pyrimido-(4.5. β)-pyrazylmethyl)-amino]-benzoyl]-glutaminsäure (VI), gelbe Kristalle. — Aus $OHC-CBr=CBr-COOH$ (IV), III u. I ein Prod., das als Wachs-

tumsstimulans für *Lactobacillus casei* wirkt. — Aus IV u. *p*-Aminobenzoensäure beim Erhitzen in A. unter CO₂-Abspaltung α -Brom- β -(*p*-carboxyanilino)-acrolein. Hieraus mit I eine in wss. Lsgg. von Basen Mono- oder Di-Salze bildende Säure. — Aus I u. IV 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidinmucobromsäure, die mit *p*-Aminobenzoylglutaminsäure in A. u. Pyridin weiterkondensiert wird. — Aus II u. III in Ggw. von etwas HCl *N*-(2,3-Dioxy-2-propenyliden)-*p*-aminobenzoylglutaminsäure (V). — Aus II u. III-Methylester in W. u. A. bei Ggw. von HCl V-Diäthylester, F. 119—123° (Zers.). Diese Verb. auch aus II u. III-Diäthylester. — Man depolymerisiert 0,28 g II durch Erwärmen mit 30 ccm W. auf 60° während 15 Min., gibt ein paar Tropfen konz. HCl, dann 0,35 g *p*-Aminobenzamid zu, rührt 20 Min. kräftig, filtriert usw. Orangefarbene Kristalle. — In analoger Weise aus II u. *N*-(*p*-Aminobenzoyl)-glycin *N*-(2,3-Dioxy-2-propenyliden)-*p*-aminobenzoyl-glycin. — Aus II u. *N*-(*p*-Aminobenzoyl)-glycinäthylester gelbe Kristalle. — Aus I u. V-Diäthylester die Verb. VI (zunächst als Diäthylester). — Weitere Varianten. (F. P. 938 411 vom 4/6. 1946, ausg. 15/9. 1948. A. Priorr. 29/11. 1945, 5/2. u. 12/3. 1946.) DONLE. 4809

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung von Penicillinsalzen von Alkali- und Erdalkalimetallen. Penicillinsalze der Alkali- u. Erdalkalimetalle werden dadurch erhalten, daß man Penicillin in einem organ. Lösungsm. löst u. bei Abwesenheit von W. mit einer organ. Alkali- oder Erdalkalimetallverb. reagieren läßt. Die Rk. wird unter asept. Bedingungen u. mit stöchiometr. Mengen der Ausgangsstoffe durchgeführt. (Schwz. P. 250 524 vom 18/7. 1946, ausg. 2/8. 1948. A. Prior. 19/7. 1945.)

SCHINDLER. 4811

Imperial Chemical Industries Ltd. und Thomas Leigh, England, Herstellung reiner Salze des Penicillins (I). Man löst I, das z. B. aus rohem Na- oder Ca-Salz gewonnen wurde, in einem organ. Lösungsm., wie Amylacetat, Methyläthylketon, Chlf. usw., bei Ggw. von W., behandelt die Lsg. mit einem tert. Amin u. isoliert das Salz, das sich aus I u. tert. Amin bildet. — Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß eine wss. Lsg. eines Phosphats eines tert.amins zu einer wss., eine äquivalente Menge Ca-I enthaltenden Lsg. gegeben u. das Salz aus I u. tert. Amin durch doppelte Umsetzung gebildet wird. An Aminen bewähren sich Triäthylamin, *N*-Äthylmorpholin, *N*-Äthylpiperidin u. bes. *N*-Äthylhexamethylenimin. Aus den Aminalsolen von I lassen sich leicht Alkali- oder Erdalkalisalze herstellen. — Z. B. gibt man 90 g Amylacetat zu einer Lsg. von 2 g I-Ca (354 O. E./mg) in 50 g W., fügt unterhalb 5° 20 g einer wss., 20%ig. H₃PO₄-Lsg. zu, rührt 3 Min., verwirft die wss. Schicht, wäscht die Amylacetatschicht mit W., behandelt sie mit 0,7 g Triäthylamin, dampft sie bei 0,3—0,5 mm Hg ein, gibt Aceton u. Äthylacetat zu, filtriert, trocknet den Rückstand. 0,451 g Triäthylamin-I-Salz (1350 E./mg). — Weitere Beispiele. (F. P. 939 909 vom 23/1. 1947, ausg. 29/11. 1948. E. Prior. 23/1. 1946.)

DONLE. 4811

Merck & Co., Inc., Robert Karel Finn und Joseph Koslov, V. St. A., Gewinnung wasserfreier Salze des Penicillins (I) durch azotrope Dest. seiner wss. Lsgg. in Ggw. eines mit W. nicht mischbaren u. die I-Salze nicht lösenden Schleppmittels unterhalb des Kp. des Schleppmittels u. des W. u. Abfiltrieren der I-Salze aus dem Rückstand. Geeignete Schleppmittel sind Bzl., PAe., Chlf., Dichloräthylen, Chlorbenzol, auch Gemische. Auf 6 g I-Na oder 12 g I-Ca sollen ca. 3,78 Liter Chlorbenzol treffen. Das Verf. wird zweckmäßig bei vermindertem Druck (15—100 mm Hg) u. einer Temp. von 15—40° durchgeführt. Die I-Salze fallen trocken u. nicht harztig an. — Beispiele. (F. P. 939 942 vom 24/1. 1947, ausg. 29/11. 1948. A. Prior. 25/1. 1946.) DONLE. 4811

I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Desinfektions-Verfahren. Es werden acylierte Sulfonamide der allg. Formel R₁-SO₂-NH-CO-R₂, worin R₁ einen arom. Kern enthaltenden u. höchstens nichtsalzbildende Substituenten tragenden KW-stoffrest u. CO-R₂ einen Acylrest bedeuten oder Salze dieser Sulfonamide verwendet. Die Verb. können als solche oder in Form ihrer lösl. Salze, wie der Alkalisalze oder Lsgg., Emulsionen, Pulvern oder Pasten usw. auch zusammen mit anderen, mehr oder weniger desinfizierend wirkenden Substanzen, wie Phenolen, Alkoholen, Chloraminverb., quaternären Ammoniumverb., Seifen usw., angewendet werden. (Schwz. P. 248 641 vom 25/10. 1944, ausg. 1/3. 1948.)

KETTNER. 4833

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Verfahren zur Desinfektion. Es werden Phenoxyäthylmethylammoniumverb. der Reihe der einwertigen Phenole, die am quartären N-Atom außerdem einen KW-Stoffrest mit mindestens 8 C-Atomen enthalten, in Form von Lsgg. oder Emulsionen, gemischt mit anderen desinfizierend wirkenden oder inerten Stoffen oder auch in Form von Trockenpulvern, verwendet. Z. B. werden ärztliche Instrumente in eine 1%₀₀ig. wss. Lsg. von β -Phenoxyäthylmethyl-dodecylammoniumbromid (I) unter Zusatz von etwas Na₂CO₃ oder NaNO₂ gelegt. Nach ca. 10 Min. sind

die Instrumente keimfrei. I aus β -Phenoxyäthyl-dimethylamin mit Dodecylbromid. (Schwz. P. 248 346 vom 24/11. 1944, ausg. 2/2. 1948.) KETTNER. 4833

I. R. Geigy, Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung von *N*-(2',5'-Dichlorbenzoyl)-4-methylbenzolsulfonamid entweder aus 2,5-Dichlorbenzoesäurehalogenid u. 4-Methylbenzolsulfonamid in Ggw. von $AlCl_3$, Pyridin oder Cu-Pulver oder aus 2,5-Dichlorbenzoesäureamidnatrium u. 4-Methylbenzolsulfochlorid, F. 198°. Verwendung als Desinfektionsmittel. (Schwz. P. 249 867 vom 25/10. 1944, ausg. 18/5. 1948.) FABEL. 4835

G. Analyse. Laboratorium.

I. C. P. Smith, *Eine neue automatische Pipette*. Die genauer beschriebene Pipettenvorrr. in 2 Ausführungsarten wird mittels Schlißverb. an der Vorratsflasche befestigt, besitzt einen Mehrweghahn u. wird nach Art einer Injektionsspritze durch die gesteuerte Bewegung eines gläsernen Stempels gefüllt u. entleert. (South African ind. Chemist 2. 15—16. Jan. 1948) HENTSCHEL. 5014

B. I. Pilitschuk, *Berechnung der Temperatur nach den Angaben des Platinwiderstandthermometers*. Vf. schlägt vor, zur Berechnung der Temp. aus dem Widerstand des Pt-Thermometers eine neue Meth. der Entw. einer Reihe von Näherungen zu benutzen, die es erlaubt, die gewünschte Genauigkeit statt nach 5 schon nach 3 Näherungen zu erreichen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 631—32. Mai 1948. Allunions-wiss. Mendelejew-Forschungsinst. für Meßkunde.) v. FÜNER. 5016

Clément Duval, *Automatische Gravimetrie. Verwendung des Goochziegels*. Die Trocknung u. Konstantwägung analyt. Ndd. können vorteilhaft mit der Thermowaage von CHEVENARD vorgenommen werden (vgl. C. 1947. 1394). Gooch-Tiegel mit Filterschichten aus Asbestfasern können bis ca. 300° C verwendet werden. Asbest gibt bis 73° C sämtliches Sorptionswasser ab u. ist von 73° C bis 283° C gewichtskonstant, wie die Prüfung ergab. Die beschriebene Meth. führt für eine ganze Reihe von Bestimmungen (z. B. Al mit 8-Oxychinolin, P mit Ammoniummolybdat) zu befriedigenden Ergebnissen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1276—78. 19/4. 1948.)

PLEMPE. 5022

Karol J. Mysels, Harold H. Pomeroy und Gerould H. Smith, *Einhaltung von Durchsatz, Temperatur und Lösungsmittelreinheit bei der Soxhletextraktion*. Durch Abb. erläuterte Beschreibung einiger Modifikationen der üblichen SOXHLET-Apparaturen. (Analytic. Chem. 20. 878—79. Sept. 1948. Stanford, Calif., Univ.) HENTSCHEL. 5034

M. I. Rosengart, *Grundsätze und Verfahren der Rektifikation im Laboratorium*. Übersichtsbericht. — 82 Literaturangaben. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 17. 204—34. März/April 1948. Moskau.) v. WILPERT. 5038

A. M. Dymow, *Neuer Luftkühler*. Ein Luftkühler von ca. 45 cm Länge mit 4 Kugeln von 30 mm Durchmesser u. einem Rohrdurchmesser von 12 mm unten u. 8—9 mm oben u. Rohrverjüngungen beim Eingang in die 2 unteren Kugeln wird empfohlen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1138. Sept. 1948. Stalin-Stahlinst.)

v. FÜNER. 5038

J. C. Mouzon, *Ein einfacher Temperaturregler*. Das empfindliche Element, das eine bes. gute Konstanthaltung der Temp. erlaubt, ist ein Widerstandsthermometer in einer 60 Hz-Wechselstrombrücke. Die Spannungsänderung wird verstärkt auf das Gitter eines Thyratrons gegeben. Dem mit dem Heizkreis in Reihe geschalteten Thyatron wird Wechselspannung zugeführt. Der Gebrauch von Wechselspannung für Brücke u. Thyatron macht die Regelung wesentlich unabhängig von der Netzspannung. Durch Anwendung automat. Gittervorspannung beim Thyatron ist es möglich, die Heizleistung proportional zu der Abweichung der Temp. vom Sollwert zu erhalten. Diese Wirkungsweise setzt das period. Schwanken um den Sollwert herab, das bei dem gewöhnlichen Ein-Aus-Schalter auftritt. (Physic. Rev. [2] 73. 1267. 15/5. 1948. Brown Instrument Co.)

LINDBERG. 5046

Leland C. Clark jr. und Frederick Hooven, *Elektrische Thermostatenregelung an gasbeheizten Bädern*. Hinweis auf die Verwendbarkeit eines gewöhnlichen Bunsenbrenners in Verb. mit einem röhrengesteuerten Relais, das nur 8 Watt verbraucht, zur Thermostatenheizung. (Analytic. Chem. 20. 884. Sept. 1948. Yellow Springs, Antioch Coll.)

HENTSCHEL. 5046

R. A. Firdman und W. Ss. Pellinetz, *Ein automatischer Hochfrequenzregulator für die Temperatur*. Vf. beschreiben einen Elektronentemperaturregulator, bei dem als empfindliches Element das Hg-Thermometer des Labor. dient. Der Regulator wird in Thermostaten, Trockenschränken u. elektr. Öfen angewandt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1139—41. Nov. 1948.)

v. FÜNER. 5046

R. G. Cooper, Gaserzeuger. Ein einfacher und sparsamer Apparat. Beschreibung eines Gasentwicklungsapp. ähnlich dem KIPRSCHEN Apparat. (Chem. Prod. chem. News 11. 41—42. März/April 1948.) ENSSLIN. 5048

—, *Über progressive Normen in der analytischen Arbeit.* Vierzehn sowjet. Chemiker berichten über Maßnahmen u. machen Vorschläge zur Leistungssteigerung vor allem bei Stahl- u. Metallanalysen in organisator. u. method. Hinsicht (z. B. verstärkte Einführung der Colorimetrie usw.). (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 895 bis 918. Aug. 1948.) AMBERGER. 5050

Helen Jupnik, H. Osterberg und G. E. Pride, Phasenmikroskopie mit Aufsichtbeleuchtung. Kürzer Bericht über eine Anwendung der Phasenkontrastmikroskopie zur Beobachtung spiegelnd reflektierender Objekte, z. B. zur Feststellung von feinen Kratzern an hochpolierten ungeätzten Metalloberflächen. (J. opt. Soc. America 36. 710. 1946. Referiert nach Optik [Stuttgart] 3. 171. 1948.) REUSSE. 5056

Trevor I. Williams, Neue Anwendung der Chromatographie. Fortschrittsbericht. (Manufact. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 19. 291—94. Juli 1948.) HENTSCHEL. 5062

B. W. Ioffe, Über die genaue Messung der Refraktionsdispersion. Vf. diskutiert verschiedene Fehlermöglichkeiten beim Arbeiten mit dem AVBESCHEN Refraktometer. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1003—04. Aug. 1948. Leningrad, Staatl. Univ.) AMBERGER. 5063

Nelson B. Dodge, Eine petrographische Brechungsindex-Methode. Zusammenfassende Erläuterungen über die Bedeutung der Dunkelfeld-Illumination für die Best. der Brechungsindices, was bes. für den Petrographen von erheblichem Wert ist. (Amer. Mineralogist 33. 194. März/Apr. 1948. Rochester, N. Y., Bausch & Lomb Optical Co.) RÖSING. 5063

D. D. Tunnelliff, Verwendung einer Spektrallinie als Lichtquelle bei der Absorptionsmessung im Ultraviolett. Bei spektralanalyt. Absorptionsmessungen bietet eine Lichtquelle mit einem aus mehreren scharfen Emissionslinien bestehendem Spektr. Vorteile gegenüber den kontinuierlichen Spektren, z. B. einer Wasserstofflampe. Die Benutzung einer solchen Lichtquelle mit einem Monochromator ermöglicht die Isolierung einer streng monochromat. Strahlung von bekannter u. reproduzierbarer Wellenlänge. Daher können auch die an einem Spektrophotometer vorgenommenen Eichungen unter Benutzung der nämlichen Lichtquelle auf ein beliebiges anderes Spektrophotometer ohne zeitraubende Neueichungen übertragen werden. Am Beispiel der Analyse eines Gemisches aus Anilin, *N*-Methylanilin u. *N,N*-Dimethylanilin wird das Verf. genauer beschrieben. In diesem Fall wurden die Linien 3132, 3021 u. 2753 Å einer Hg-Quarzlampe verwendet. (Analytic. Chem. 20. 828—30. Sept. 1948. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) HENTSCHEL. 5063

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

W. Ss. Wylomow, Kohlenoxydindicator. Beschreibung eines App. zur Best. von CO nach dem Prinzip der Messung der Reaktionswärme der Verbrennung von CO auf einer Hopkalitoberfläche. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1134—35. Sept. 1948. Magnitogorsk, Hüttenmetallurg. Inst.) v. FÜNER. G 260

L. Hertelendi, Über die Verluste, die bei der Auflösung von Metallen und Legierungen entstehen. Die Verluste, die beim Auflösen von Metallproben durch die infolge der Gasentw. mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen entstehen, werden bei Anwendung verschied. Gefäße untersucht. Das Auflösen wird ausgeführt in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas oder Erlenmeyerkolben, in einem Kjeldahlkolben mit eingeschnürtem Hals u. in einem Kolben mit einem (in Abb. wiedergegebenen) Aufsatz. Bzgl. der Anwendung des mit einem Uhrglas bedeckten Gefäßes wird die Höhe der entstandenen Verluste gezeigt u. der entstandene Fehler mit der Menge des angewandten Metalls verglichen. Die Anwendung des erwähnten Kjeldahlkolbens u. des Kolbens mit besonderem Aufsatz können als verlustfreie Meth. gelten. Die Lösungsart muß selbstverständlich mit einem kleineren Fehler behaftet sein als das Analysenverfahren. (Z. analyt. Chem. 128. 115—27. 1948.) PLOUM. G 270

Hugo Krause, Maßanalytische Bestimmung einer Reihe von Metall-Ionen durch Phosphattitration. Zum vorliegenden Zweck ändert Vf. das von ihm entwickelte Verf. zur direkten Titration von Zn⁺⁺, Mn⁺⁺ u. Cd⁺⁺ mittels Ammoniumhydrogenphosphat unter Abscheidung von Ammoniumdoppelphosphaten dahin ab, daß er es durch Einführung einer Resttitration auf die Ionen Ba⁺⁺, Sr⁺⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Al⁺⁺⁺, Cr⁺⁺⁺, Pb⁺⁺ u. UO₂⁺⁺

ausdehnt, indem das zu bestimmende Metall mit der Phosphatlg. ausgefällt u. im Filtrat der Überschuß mit eingestellter Zinklg. zurücktitiert wird. (Z. analyt. Chem. 128. 99—106. 1948.) PLOUM. G 270

Thomas D. Parks, Hilton O. Johnson und Louis Lykken, *Fehlerquellen bei der Verwendung des Flammenphotometers nach Perkin-Elmer, Modell 18, zur Bestimmung von Alkalimetallen.* Zur schnellen Best. von Na u. K in einfacheren Lsgg. eignet sich das Flammenphotometer nach PERKIN u. ELMER (Modell 18); eine allgemeinere Verwendung ist jedoch wegen der durch häufig vorkommende Ionen verursachten erheblichen Fehlerquellen nicht möglich. So werden große negative Abweichungen bei höheren Konz. an Phosphat-, Borat- u. Oxalat-Ionen gefunden, sowie bei sehr hohen Konz. (ca. 1,5 Mol/Liter) von HNO_3 , H_2SO_4 u. HCl . Größere Fehler ergeben sich auch bei Ggw. von NH_4 , Li, Cs, den alkal. Erden u. anderen Kationen, bes. wenn sie in höheren Konz. vorliegen; gelegentlich können sich diese Fehler aufheben. (Analytic. Chem. 20. 822—25. Sept. 1948. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) HENTSCHEL. G 272

I. M. Kolthoff und H. P. Gregor, *Polarographische und amperometrische Bestimmung von Barium.* Die polarograph. Stufen von Ba^{++} in LiCl -, CaCl_2 - u. MgCl_2 -Lsgg. wurden untersucht. CaCl_2 erwies sich als der beste Träger-Elektrolyt zur Messung des Diffusionsstromes des Ba -Ions. In Ggw. von Ca^{++} wurde kein Stufenmaximum beobachtet. Mit MgCl_2 waren die Diffusionsströme hoch u. erforderten eine bes. Korrektur. Die amperometr. Titration von 0,001 mol. Ba^{++} mit Chromat in wss. Lsg. erwies sich als unbefriedigend. In 20-, 30- u. 50%ig. A. konnte hingegen die Titration rasch mit einer Genauigkeit von etwa 3% ausgeführt werden. Die Abweichungen sind auf gleichzeitige Ausfällung von Ba^{++} mit *Ba-Chromat* oder die Bldg. bas. *Ba-Chromats* zurückzuführen. (Analyt. Chem. 20. 541—44. Juni 1948. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota, School of Chem.) FREYTAG. G 285

A. H. Bushey, *Acidimetrische Bestimmung von Aluminium.* Zur Best. von Al wird eine Lsg. von NaAlO_2 in NaOH mit InHCl von pH ca. 11 bis 3 titriert. Der Punkt, an dem die freie Base neutralisiert ist u. die Rk. mit dem Aluminat beginnt (ca. pH 11), wird durch potentiometr. Messungen festgelegt. Der Endpunkt, an dem die Umwandlung von Al in AlCl_3 vollendet ist, wird visuell u. indirekt gekennzeichnet durch eine Anwendung der Meth. von W. W. SCOTT („Standard Methods of Chemical Analysis“ Bd. I [New York 1939], S. 18) mit KF. (Analytic. Chem. 20. 169—72. Febr. 1948. New Kensington, Pa., Aluminum Co. of America.) BEHRLE. G 294

W. A. Thrun, *Spektrophotometrische Aluminiumbestimmung mit Eriochromcyanin.* Man nimmt einen aliquoten Teil von 10 cm^3 der Probelsg. mit 0,005—0,07 mg Al, neutralisiert die Lsg. durch Zugabe 10%ig. NH_4 -Carbonat-Lsg. bis zum Aufhören der CO_2 -Entw.; dazu gibt man 5 cm^3 des gebrauchsfertigen Reagens (erhalten durch Vermischen von 3 Vol.-Teilen 0,3%ig. wss. Eriochromlg., 2 Vol. NH_4 -Acetat-Benzoatpufferlg. vom pH 5,4 u. 1 Vol. Gummiarabicum-Lsg.) u. füllt mit W. auf 15 cm^3 auf. Nach dem Durchmischen wird im Wasserbad 10 Min. auf 70° erwärmt, abgekühlt, auf 20 cm^3 aufgefüllt u. nach 1 Stde. die Durchlässigkeit bei 600 $\text{m}\mu$ gemessen; der Al-Geh. wird einer logarithm. Eichkurve entnommen. Die präparative Darst. des Farbstoffs gemäß A. P. 877 052 wird beschrieben. (Analytic. Chem. 20. 1117—18. Nov. 1948. Valparaiso, Univ.) HENTSCHEL. G 302

M. B. Sehtschigol, *Mikrovolumetrische Wismutbestimmung.* *Bi-Ionen bilden in essigsauerm Mittel mit Chromat, Bichromat, Jodat oder Oxalat schwer lösl. Salze. Ausarbeitung einer mikro-volumetr. *Bi*-Bestimmungsmeth., die auf der jodometr. Titrierung des Überschusses an Fällungsmittel (Chromat oder Jodat) beruht. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 276—77. März 1948. Kiew, Med. Inst.) HOCHSTEIN. G 334*

N. D. Costeanu, *Beiträge zum Nachweis und zur Bestimmung von Eisen.* Zur annähernd quantitativen Best. kleiner Eisenmengen werden mit Eisen(III)-salzlgg. auf mit Kaliumeisen(II)-cyanid getränktem u. getrocknetem Filtrierpapier Flecke erzeugt, die mit einer Skala solcher aus verschied. Eisen(III)-lsgg. bekannten Geh. erzeugten Flecke verglichen werden. Aus der Farbtiefe u. der Voraussetzung, daß der aus einer Bürette ausgeflossene Tropfen 0,05 cm^3 entspricht, wird auf die gesuchte Eisenmenge geschlossen. (Z. analyt. Chem. 128. 264—65. 1948.) PLOUM. G 354

A. M. Dymow, *Verbesserte Apparatur für die Extraktion von Eisen durch Äther.* Handhabung u. Beschreibung einer bereits bekannten kontinuierlich arbeitenden Vorr. zur Fe-Extraktion durch Äther. Die Vorr. kann nicht nur für die Fe-Trennung von Begleitelementen bei der Stahlanalyse, sondern auch für Ae.-Extraktion des Molybdän-

rhodanid-Komplexes sowie für Zwecke der colorimetr. Mo-Best. verwendet werden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 995—97. Aug. 1948. Moskau, Stalin-Stahlinst.) HOCHSTEIN. G 354

P. P. Budnikow und **Ss. Ss. Shukowskaja**, *Zur Methodik der titrimetrischen Siliciumbestimmung in Roheisen und Stahl*. Die von STOBV u. TRAVERS vorgeschlagene titrimetr. Best. von SiO_2 beruht im Prinzip auf der Ausfällung von K_2SiF_6 u. der nachfolgenden Titrierung des Nd. mit $NaOH$. Die Meth. wurde von TANANAJEW u. BABKO für Silicate angewandt, wobei jedoch für ihre Verwendung im Eisenhüttenlabor. dadurch Schwierigkeiten entstanden, daß gleichzeitig mit dem Nd. K_2SiF_6 ein unbeständiger Eisenkryolith ausfällt. Diese Schwierigkeit wurde von KARPOW u. SSAWTSCHENKO durch Zugabe von Oxalsäure umgangen, wobei das $C_2O_4^{2-}$ -Ion Fe infolge Bldg. einer beständigen komplexen Verb. mit Fe u. F in Lsg. hält. Diese maßanalyt. Bestimmungsmeth. besitzt den gleichen Genauigkeitsgrad wie die gewichtsanalytische. Die Bestimmungsdauer beträgt 40—50 Minuten. Das Verf. läßt sich auch zur Si-Best. in Schnellarbeitsstählen u. solchen Stählen verwenden, die W enthalten. An Stelle der Pt-Schalen können bei der Durchführung Schalen aus plast. Massen auf Bakelitgrundlage verwendet werden. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 959 bis 961. Sept. 1948.) HOCHSTEIN. G 354

O. I. Mladenzewa, *Bestimmung von Zirkonium in Magnesiumlegierungen nach dem Verfahren der Spektralanalyse*. Zur Zr-Best. in Mg-Legierungen im UV-Spektr. dienen die Zr-Linien: 3505, 88/67; 3496, 40; 3392, 20; 3388, 49/07; 3279, 45/03; 3273, 22; 2678, 78; 2571, 50 u. 2568, 99. Als das günstigste analyt. Paar wurde das Paar Zr 3392 u. Mg 3330 ermittelt. Aufstellung von gradierten Graphiken auf Grund von speziell bereiteten Proben, die Zr von 0,3—1% enthalten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 369. März 1948. Allunions-Inst. für Flugzeugwerkstoffe.) HOCHSTEIN. 5282

N. W. Bujanow, *Die Spektralanalyse von Erzen und Schlacken im Wechselstrombogen*. Bericht mit Tabellen u. Eichkurven über die spektralanalyt. Unters. von Schlacken mit hohem Cr-Geh. auf Cr_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CoO , MgO u. Al_2O_3 , sowie von V-Erzen u. Schlacken auf V_2O_5 , SiO_2 , CoO , MgO u. Al_2O_3 . (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 12. 439—43. Juli/Aug. 1948. Zentr. Wiss. Forschungsinst. für Schwarzmetallurgie.) AMBERGER. 5290

M. A. Riwkina und **A. K. Russanow**, *Spektralanalytische Bestimmung seltener Alkali-metalle in Mineralien mit Hilfe der Flamme*. Vff. verwenden zur Unters. des Polluzits eine Acetylen-Flamme unter Beimengung von Na_2CO_3 u. 20% Borax. Eichlinien Cs 4555,4/In 4511,5 u. Rb 4201,8/In 4101,0 (Å). Die n. Begleitminerale beeinflussen das Ergebnis nicht. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 12. 467—70. Juli/Aug. 1948. Staatl. Inst. für seltene Metalle.) AMBERGER. 5292

M. E. Britzke und **L. N. Warschawskaja**, *Die Spektralanalyse von Erzen und Rohprodukten auf Germanium und Molybdän*. Vff. verwenden Ge 2709/Cu 2768 Å; Mo 3132/Cu 3128 Å als Eichlinien; Empfindlichkeit 10^{-3} ; Eichkurven für Cu/Ge. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. USSR, Sér. physique] 12. 455—56. Juli/Aug. 1948. Staatl. Wiss. Forschungsinst. für Buntmetalle.) AMBERGER. 5292

b) Organische Verbindungen.

L. Kofler, *Zur Vereinfachung der thermischen Analyse organischer Substanzen*. Nach kurzer Schilderung der Mikrometh. zur therm. Analyse von Mehrstoffsystemen mittels Kontaktpräpp. (vgl. C. 1942. I. 179; 1948. II. 1329) zeigt Vf., wie diese Meth. durch die Best. des Brechungsexponenten der Schmelze durch die Beobachtung des Verschwindens bzw. Wiedererscheinens von Glassplittern mit bekanntem Brechungsindex so vereinfacht werden kann, daß die Lage u. Zus. eines Eutektikums, die Zus. einer Mol.-Verb. u. die Best. anderer ausgezeichneter Punkte des untersuchten Syst. ohne jede Wägung von Mischungen, wie sie sonst die therm. Analyse erfordert, bestimmt werden können. Auch die Aufnahme ganzer Schmelzkurven ist auf diese Weise ohne Wägungen bzw. mit einem Minimum an Wägungen durchführbar. Die Meth. wird an den Systemen *Benzamid-Phenacetin*, α -*Trinitrotoluol-Fluoren* u. *Dibenzyl-Azobenol* erläutert. An dem Syst. *Acetamid-Acenaphthen* wird ferner gezeigt, wie die Kombination der Kontaktmeth. mit der sogenannten Glaspulvermeth. (vgl. C. 1948. II. 1329 u. H. J. LENNARTZ: Pharmaz. Zentralh. 87. [1948.] 225) auch dazu dienen kann, die Löslichkeitsverhältnisse in Systemen mit Mischungslücken zu ermitteln; bei 102° löst in der Schmelze Acetamid 13% Acenaphthen auf, während bei 113° Acenaphthen nur 2%

Acetamid aufzulösen vermag. Diese Werte stimmen mit den auf thermoanalyt. Wege gefundenen Zahlen gut überein. (Z. analyt. Chem. 128. 533—43. 1948.)

H. GEHLEN. 5350

I. A. Korschunow, A. W. Rjabow, L. N. Ssasanowa und A. Ss. Kirillowa, *Polarographische Nitrobenzolbestimmung*. Vff. besprechen die Möglichkeit der quantitativen polarograph. Best. von Nitrobenzol in Lsgg. mit verschied. p_{H} -Bereichen bei Zusatz von Gelatine, sowie neben Anilin, Benzidin u. im Gemisch mit Dinitrobenzol. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 519—22. Mai 1948. Gorki, Staatl. Univ., Chem. Inst.)

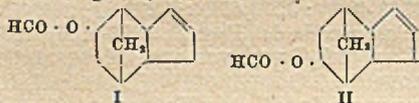
v. FÜNER. G 1010

Ju. W. Schosstenko und A. Je. Schtandel, *Spektrographische Analyse von Mischungen isomerer Xylole*. Zur Vereinfachung der Best. von o-, m- u. p-Xylol in einer Mischung werden die Absorptionskurven der reinen Xylole festgestellt u. diejenigen Wellenlängen herausgegriffen, in denen sich 2 Kurven schneiden. Für diese vereinfacht sich alsdann das lineare Gleichungssyst. mit 3 zu einem mit 2 Unbekannten, für die durch die Auswahl der zugrunde gelegten Wellenlängen noch Kontrollen vorhanden sind. Man erhält zufriedenstellende Werte, wenn alle 3 Isomeren mengenmäßig nicht weniger als 5% ausmachen. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 408—13. April 1948.)

HELMES. G 1010

Felix Bergmann und Helene Japhe, *Quantitative Bestimmung von Dicyclopentadien*.

Etwa 2,5 g Dicyclopentadien oder eines diesen KW-stoff enthaltenden techn. Gemisches werden mit 2,5 g 99—100% ig. Ameisensäure 5 Stdn. bei 135—140° gekocht u. das Verseifungsäquivalent des quantitativ entstehenden Dicyclopentenyloformiats (I oder II) bestimmt. Auch Tricyclopentadien läßt sich so bestimmen. (Analytic. Chem. 20. 146—48. Febr. 1948. Rehovoth, Palästina; Daniel Sieff Res. Inst.)



werden mit 2,5 g 99—100% ig. Ameisensäure 5 Stdn. bei 135—140° gekocht u. das Verseifungsäquivalent des quantitativ entstehenden Dicyclopentenyloformiats (I oder II) bestimmt. Auch Tricyclopentadien läßt sich so bestimmen. (Analytic. Chem. 20. 146—48. Febr. 1948. Rehovoth, Palästina; Daniel Sieff Res. Inst.)

BERNIE. G 1810

Ju. I. Wainstein, *Polarographische Methode der Bestimmung von α -Nitronaphthalin in Gegenwart von α -Naphthylamin*. Für α -Nitronaphthalin (I), gelöst in 0,1nHCl-Lsg., (50% ig. Gemisch von Methanol in W.) wurden Polarogramme aufgenommen, wobei eine deutlich ausgeprägte polarograph. Welle mit dem Reduktionspotential von ca. —0,26 V gegen n. Kalomelektrode festgestellt wird. Die Wellenhöhe ist der I-Konz. streng proportional, wobei α -Naphthylamin auch in 40—50fachen Mengen, bezogen auf I, prakt. keinen Einfl. auf die Höhe der Welle ausübt. Die polarograph. Meth. kann zur Best. von I bei der Herst. von α -Naphthylamin benutzt werden. Die Ggw. von Bzl. stört die Best. nicht. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 517—19. Mai 1948. Inst. für organ. Halbfabrikate u. Farbstoffe.)

v. FÜNER. G 2700

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Emil Kirschbaum, *Wärmedurchgang durch Graphit- und Porzellanrohre in Verdampfungsapparaten*. Mitteilung über Ergebnisse der Prüfung des Wärmedurchgangs durch Graphit- bzw. Porzellan-Rohre in einer kleintechn. Versuchsapp. unter Zwangsumlauf u. selbsttätigem Umlauf. Die Verss. wurden zur Auffindung geeigneten Materials für Wärmeaustauscher für stark korrodierende Fl. ausgeführt. Die Wärmedurchgangszahlen für Graphit liegen ähnlich wie für Metalle. Für Porzellan liegen sie viel niedriger. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 235—36. Sept. 1948. Karlsruhe.)

GERHARD GÜNTHER. 5814

Geza Austerweil, *Methode zur Bestimmung der Wirksamkeit von Anionenaustauschern*. Für die Best. der Wirksamkeit eines Anionenaustauschers kann man von der Tatsache ausgehen, daß die Arbeitsweise eines Austauschers auf den Austausch eines OH-Ions gegen ein H-Ion begrenzt ist; dies ist in irgendeiner Weise eine Neutralisation, wobei die freie Base, die den Austauscher darstellt, in Salz umgewandelt wird. Es ist wahrscheinlich, daß in vielen Fällen diese schwache Base nicht in ihrer hydratisierten Form vorliegt u. daß es sich nicht um einen Austausch von OH gegen H, sondern nur um eine mehr oder weniger stabile Fixierung eines Säuremol. auf der Base handelt. Hierauf gründet sich die Meth. zur Best. der Wirksamkeit der Austauscher. Die unlösl. schwachen Basen werden um so weniger Säure fixieren, je verdünnter sie ist; das W., das das Lösungsm. der Säure bildet, wird als hydrolysierendes Agens wirken. Die Menge Säure, die von einem Austauscher zurückgehalten wird, hängt demnach nur von der Kapazität des Austauschers u. von der Verdünnung der Säure ab. Die Änderung der Mengen Säure,

die ein Austauscher an Säuren wechselnder Konz. binden kann, kann als Maß zur Best. der Wirksamkeit dienen. Dies Maß wird charakterisiert durch die Konstante der Kurve, die die Änderungen der Mengen fixierter Säure in Abhängigkeit von den Konz. der Säure darstellt. Zur Best. der Konstanten genügt es, ein bestimmtes Vol. oder ein bestimmtes Gewicht eines Austauschers mit Säuren abnehmender Konz. zu behandeln u. die Menge zurückgehaltener Säure zu bestimmen; man erhält dann eine Kurve, deren Abszisse die Konz. der Säure u. deren Ordinate die Menge der durch den Austauscher zurückgehaltenen Säure ist; die Konstante dieser Kurve charakterisiert die Wirksamkeit des betr. Austauschers. Verss. wurden durchgeführt mit zwei Anionenaustauschern, u. zwar einem *Melaminharz* u. einem *polymerisierten Aminostyrol*. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 799—801. 8/3. 1948.) GOTTFRIED. 5826

G. Austerweil, *Einige Messungen zur Wirksamkeitsbestimmung von Ionenaustauschern*. Inhaltlich ident. mit der vorst. referierten Arbeit. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 948—52. Sept./Okt. 1948.) FREE. 5826

Max G. Studer, Zürich, Schweiz, *Lösungen mit einer im voraus bestimmten Konzentration*. Man verteilt den zu lösenden Stoff gleichmäßig auf einem flachen Träger derart, daß pro Flächeneinheit eine im voraus festgelegte Menge des Stoffes vorhanden ist u. daß man zur Herst. einer Lsg. das so erhaltene Erzeugnis oder Teile davon in eine solche Menge eines Lösungsm. einbringt, daß die sich bildende Lsg. die gewünschte Konz. erhält. Dabei kann der Träger aus einem Gewebe oder Papier oder Cellulose oder einem Kunststoff bestehen, u. der zu lösende Stoff kann ein Salz oder ein Farbstoff sein, der z. B. mit Hilfe eines Klebmittels auf dem Träger fixiert wird. (Schwz. P. 252 348 vom 2/12. 1946, ausg. 1/10. 1948.) NEBELSEK. 5319

Roland E. Gunther, Oceanside, N. Y., V. St. A., *Gaszerstäubung in Flüssigkeiten*. Das Gas wird durch einen porösen Körper, der schnell in einer Fl. rotiert, in feinsten Verteilung in die Fl. gepreßt. Die Schleuderbewegung verhindert, daß sich größere Blasen bilden. (A. P. 2 448 590 vom 18/10. 1946, ausg. 7/9. 1948.) HOLM. 5821

Permanent Metals Corp. Del., übertr. von: **William F. Van Loenen**, Los Altos, Calif., V. St. A., *Abscheiden fester Stoffe aus Flüssigkeiten durch Elektrophorese*. Die eine Elektrode ist als rotierende, waagerechte, glatte zylindr. Trommel mit schneckenartig verlaufenden Rinnen an den Rändern ausgebildet, die andere Elektrode ist nahe der Oberfläche der rotierenden fest angeordnet. Die zu reinigende Fl. wird filmartig auf den rotierenden Zylinder verteilt, sie fließt entgegen der Richtung der kreisenden Trommel auf dieser abwärts. Die seitlichen im spitzen Winkel zum Rande verlaufenden Rinnen verhindern den Abfluß an den Rändern. Unter dem Einfl. des elektrostat. Feldes setzen sich die festen Teilchen auf der Trommel ab u. werden von einem Kratzer abgeschabt. (A. P. 2 448 848 vom 18/7. 1944, ausg. 7/9. 1948.) HOLM. 5829

American Viscose Corp., Wilmington, Del., übertr. von: **Edwin T. Birsch** und **William D. Silcose**, Lewistown, Pa., V. St. A., *Kontinuierliches Filtern in Stufen*. Die Fl. wird auf einen Satz parallel geschalteter Filter, die beiderseits absperrbar sind, verteilt u. gelangt durch eine Sammelleitung u. Umsteuerungsventile in einen zweiten Satz Filter, deren Poren im regelmäßigen Betrieb schon zum Teil verstopft sind. Sind die Filter dieser Stufe angefüllt oder annähernd verstopft, können sie einzeln abgeschaltet u. gereinigt werden. Nach Umstellung der Ventile dienen die gereinigten Filter als erste Filterstufe u. die anderen als zweite. 4 Vierwegumstellventile werden durch eine gemeinsame Vorr. gleichzeitig gesteuert. (A. P. 2 454 124 vom 25/4. 1946, ausg. 16/11. 1948.) HOLM. 5831

Vokes Ltd., übertr. von: **Edward Arthur Stokes**, Guildford, England, *Keramisches Filterelement*. Ein Raum zwischen zwei porösen keram. Filterplatten wird mit einem Stoff angefüllt, der aus einer *plast. M.* mit *Zellstoff* geformt wird. Durch Erhitzen wird die schmelzende Einlage verflüssigt u. der Zellstoff verkohlt, so daß ein Skelett den Zwischenraum zwischen den beiden Platten ausfüllt. (A. P. 2 448 930 vom 13/11. 1944, ausg. 7/9. 1948. E. Prior. 15/12. 1943.) HOLM. 5831

Standard Oil Development Co., Del., übertr. von: **Erlo F. Schoder**, Union, N. J., V. St. A., *Entstäuben von Gasen*. Das Gas wird von oben zentr. innerhalb eines kegelförmigen Trennapp. auf die Wand eines schnelllaufenden Trichters geleitet; schmale Platten an der Trichterwand verstärken die Schleuderwirkung. Die auf die gegenüberliegende Wand geschleuderten festen Teilchen gleiten nach unten. In die Trichteröffnung gelangende feste Stoffe treffen auf einen rotierenden Kegelmantel u. werden mit den andern unten abgeführt. Die gereinigten Gase werden oben abgeleitet. (A. P. 2 456 329 vom 12/10. 1945, ausg. 14/12. 1948.) HOLM. 5851

Ciba Akt.-Ges., Basel und L. von Roll Akt.-Ges., Zürich, Schweiz, Verdampfen und Destillieren von Fl. bei Temp. unterhalb des Kp. durch Zuleiten eines erwärmten Gases als Partialdruckreduziermittel, wobei die zur Verdampfung notwendige Wärme der beheizten Fl. entnommen wird. Die Zufuhr der Wärme u. des Gases ist unmittelbar in die Zone des Stoffaustausches verlegt. Um die Grenzschicht in dieser Zone zu vermindern u. die gesamte Gasmenge am Stoffaustausch teilnehmen zu lassen, wird das Gas durch eine zur Stoffaustauschfläche nicht parallele Strömung in intensive Berührung mit der Fl. gebracht. Das Gas wird zweckmäßig auf die dem Partialdruck der Fl. entsprechende Temp. vorgewärmt u. gegebenenfalls im Kreislauf geführt. — Abbildungen. (Schwz. P. 253 949 vom 5/11. 1940, ausg. 1/12. 1948.) STEIL. 5865

Aktiebolaget Torkapparater, Stockholm, Schweden (Erfinder: G. Bojner), Kontinuierliches Konzentrieren oder Eindampfen von Flüssigkeiten, Lösungen oder flüssigen Aufschlämmungen erfolgt in mehreren hintereinander geschalteten rotierenden Kesseln, wobei die einzelnen Kessel lose eingelegte Wärmeübertragungskörper aus plan- oder schraubenförmig gedrehten Fe-Platten enthalten. Die Kessel werden in der Weise beheizt, daß die Heizgase zunächst den 1. Kessel u. die im 1. Kessel erzeugten Dämpfe den 2. Kessel umspülen, worauf beide Gase durch den 1. Kessel zur direkten Beheizung des zu verdampfenden oder einzudampfenden Gutes durchströmen. (Schwed. P. 123 612 vom 11/12. 1942, ausg. 21/12. 1948.) J. SCHMIDT. 5865

II. Feuerschutz. Rettungswesen.

—, **Umgang mit radioaktiven Substanzen. Gefahren für die Gesundheit und deren Abwendung.** Bericht über einen Vortrag von E. F. EDSON, in dem eine Übersicht über mögliche Schädigungen durch Strahlung oder die Aufnahme radioakt. Substanzen, die Schwierigkeiten einer rechtzeitigen Erkennung der Schädigungen, die Festsetzung erträglicher Strahlendosen u. die notwendigen Maßnahmen in der Anlage der Fabriken u. Laboratorien sowie in den Arbeitsgängen gegeben wird. (Chem. Trade J. chem. Engr. 123. 715—16. 17/12. 1948.) KIESE. 5932

Böttcher, Explosion von Natriumamid durch Nitritbildung. Vers. zur Erklärung der Ursachen einer Explosion von NaNH_2 in einer eisernen Kugelmühle. (Brandschutz 2. 107. Juli 1948.) P. ECKERT. 5936

Böttcher, Explosion durch Zellhornzersetzung. Vers. zur Erklärung der Ursache einer Explosion in einer Celluloidwarenfabrik. (Brandschutz 2. 43—44. März 1948.) P. ECKERT. 5936

—, **Industriestaub.** Eine Tagung der Society of Chemical Industry. Die Vortragsreff. behandeln Staubprobleme der verschiedensten Industriezweige. Bes. besprochen wird die Staubfrage bei der Herst. von Farbstoffen u. deren Zwischenprodd., von As u. dessen Verwendung, von Manganoxiden u. in der Photo- u. Sprengstoffindustrie. Eingegangen wird ferner auf die Staubbekämpfung in Theorie u. Praxis unter Hinweis auf geeignete Schutzmaßnahmen u. Behandlungsmöglichkeiten. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 24. 725—28. Nov. 1948. Leeds.) BRAUKMANN. 5940

P. A. Manukjan, Unterirdische Brände und ihre Bekämpfung. Zusammenfassende Übersicht über die einzelnen Arten der Brandbekämpfung. Eine direkte Berieselung mit reinem W. ist ungeeignet, da W. einen unterird. Brand aktiviert. Günstige Ergebnisse werden durch Löschen mit Lehmaufschlämmungen in W. erzielt. Hierbei werden die Poren u. Risse im Brandherd durch Lehm verschlossen u. die Luftzufuhr abgeunden. (Горный Журнал [Berg-J.] 122. 7—9. Febr. 1948.) ТРОФИМОВ. 5944

III. Elektrotechnik.

Aktiebolaget Standard Radiofabrik, Ulvsunda, Schweden (Erfinder: C. A. Escoffery und M. D. Merva), Elektrischer Halbleiter aus Selen. Man versetzt Se, bes. für Gleichrichterzwecke, mit 0,001—0,5% JCl, JBr, JCl₃ oder JBr₃. Diese Stoffe können dem Se-Pulver entweder unmittelbar oder als alkoh. Lsg. zugesetzt werden. Man kann aber auch diese Stoffe in einem Tiegel mit Se überdecken, wobei dann die entstehenden Dämpfe ausreichen, um dem Se den gewünschten Geh. an den Zusatzstoffen zu verleihen. Diese verhindern einerseits das Zurückbleiben von metall. leitenden Metallresten im Se u. erhöhen andererseits das Leitungsvermögen des Se in der gewünschten Richtung. (Schwed. P. 123 172 vom 20/11. 1945, ausg. 9/11. 1948. A. Prior. 20/11. 1944.) J. SCHMIDT. 5953

Aktiebolaget Tudor, Stockholm, Schweden (Erfinder: W. Kossatz), Träger für elektrische Heiz- und Widerstandswicklungen. Als Träger verwendet man einen Glasfaserverband, z. B. aus Glasbattist, der mit Stärke u. Talk imprägniert wurde. Hierdurch wird die Festigkeit des Verbandes verbessert. Gleichzeitig erhöht sich die Widerstands-

fähigkeit gegen Wärmeeinw. u. die elektr. Durchschlagsfestigkeit. (Schwed. P. 123 176 vom 14/10. 1944, ausg. 9/11. 1948. D. Prior. 23/12. 1943.) J. SCHMIDT. 5955

International Standard Electric Corp., New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: M. C. Field), *Elektrisches Isoliermaterial*, bestehend aus einem Gemisch aus *Polystyrol*, mindestens einer kautschukähnlichen M. oder Kautschuk selbst u. ca. 5—20% festem *Äthylenpolymerisat*. Z. B. enthält die M. 23—36% Kautschuk, 44—52% Polystyrol u. 5—20% Äthylenpolymerisat. Das verwendete feste Polymerisat von Äthylen soll eine Viscosität von ca. 3500 Poises bei 190° aufweisen, man kann aber auch bei geringeren Mengen Polymerisate mit einer etwas geringeren Viscosität (350 Poises bei 190°) verwenden. (Schwed. P. 123 158 vom 2/12. 1942, ausg. 9/11. 1948. E. Prior. 2/12. 1941.) J. SCHMIDT. 5957

Aktiebolaget Standard Radiofabrik, Ulvsunda, Schweden (Erfinder: L. C. Goodale), *Einschmelzen von Metallstäben in Glaskörper*. Man bringt auf den Metallstab, z. B. einem W-Stab, der als Elektrodenzuführungsleitung für Entladungsröhren dienen soll, eine Glasperle an, die etwas größer ist als die Öffnung, in die der Stab eingeschmolzen werden soll, führt den Stab mit der Perle so in die Öffnung ein, daß die Perle dicht unter diese zu liegen kommt u. erwärmt den Glaskörper so, daß das Glas um die Öffnung herum auf die Perle herabsinkt u. sich fest mit ihr verbindet. (Schwed. P. 123 624 vom 27/5. 1943, ausg. 21/12. 1948. A. Prior. 27/5. 1942.) J. SCHMIDT. 5975

M. Dieckmann, Gräfelfing bei München (Erfinder: K. Ohl), *Herstellung von Pastenkathoden, besonders für Elektronenröhren für das Ultrakurzwellengebiet*. Hier ist ein sehr genauer Abstand der Elektrodenflächen von etwa 0,1 mm voneinander erforderlich. Man muß also sehr glatte Elektrodenoberflächen haben. Diese werden bei Pastenelektroden dadurch gewonnen, daß man zunächst auf den Träger eine stärkere Schicht der Emissionsschicht aufträgt, als die fertige Elektrode aufweisen soll, dann trocknet u. den Überschub durch Abschleifen, Abfräsen o. dgl. entfernt. (Schwed. P. 123 669 vom 6/7. 1942, ausg. 28/12. 1948. D. Prior. 28/7. 1941.) J. SCHMIDT. 5975

Comp. des Lampes, Frankreich, bzw. **British Thomson-Houston Co. und Robert Stirling Wells,** England, *Herstellung von Leuchtmassen*, bestehend aus mit Sb aktiviertem Sr-Fluorophosphat. Z. B. mischt man gefälltes Sr-Phosphat mit SrF_2 u. Sb-Oxyd oder einer anderen Sb-Verb. u. erhitzt das Gemisch auf 1100—1250°, z. B. 45 Min. lang auf 1200°. Man benützt vorzugsweise $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ u. eine solche Menge SrF_2 , daß das Prod. auf 1 Mol SrF_2 3 Moll. des Phosphats enthält. — Außer Sb kann man auch eine gewisse Menge Mn zusetzen; in diesem Fall läßt sich ein Teil von SrF_2 gegen SrCl_2 austauschen. — *Verwendung in Hg-Dampf lampen, Leuchtfarben, Kathodenröhren.* (F. P. 939 562 vom 7/1. 1947, ausg. 18/11. 1948. E. Prior. 21/12. 1945.) DONLE. 5975

Solvay & Cie., Brüssel, Belgien, *Elektrolysezelle*. Es werden feste Elektroden solcher Dimensionen verwendet, daß sie den ganzen Querschnitt der Zelle über dem Niveau des Elektrolyts ausfüllen, so daß das horizontale Längsfließen des Elektrolyten auf den Raum zwischen den positiven Elektroden u. der Hg-Kathode beschränkt bleibt. Die positiven Elektroden sind fest mit dem Deckel verbunden. Außerhalb der Zelle sind Mittel zum Einstellen der Höhe des Raumes zwischen den Elektroden vorhanden. Ober- u. Unter- teil sind gasdicht verbunden. (Schwz. P. 256 841 vom 24/9. 1946, ausg. 15/9. 1948. E. Prior. 27/8. 1941.) BAUR. 5993

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Durchführung elektrolytischer Reduktionen*. Der Katholyt wird derart in den Kathodenraum der Zelle oberhalb der fl. Alkali amalgamkathode eingespritzt, daß er mit der Oberfläche der fl. Kathode in Kontakt gebracht wird u. zugleich den im Raum befindlichen Katholyten bewegt. Dadurch wird ein schwaches sek. Rühren des Hg bewirkt. Mit Hilfe von verstellbaren Überlaufrohren kann das Verhältnis zwischen dem Vol. des Katholyten im Kathodenraum zum Vol. des Hg geregelt werden. Überlaufrohre u. Injektor bilden Teile des Zirkulationssyst. für den Katholyten, dessen Geschwindigkeit durch eine Pumpe geregelt wird. (Schwz. P. 250 364 vom 19/12. 1945, ausg. 16/6. 1948. A. Prior. 17/2. 1944.) BAUR. 5993

IV. Wasser. Abwasser.

L. A. Masing, *Enthärtung des Wassers mit Wofatitfiltern*. Beschreibung der Arbeits- u. Wirkungsweise. (Бумажная Промышленность [Papierind.] 23. Nr. 6. 30—33. Nov./Dez. 1948.) ЕСКЕ. 6021

W. Wesly, *Abriß der Speisewasseraufbereitung*. Die chem. Aufbereitungsverf. zur Gewinnung von Speisewasser, bes. für Höchstdruckkessel, werden in gedrängter Form zusammengestellt. Im einzelnen werden behandelt: Grundbegriffe (Alkalität, Härte, Eindickungszahl, pH-Wert), Fällungsverf. (Absatzbehälter, Filter, organ. Stoffe u.

Kolloide, Enteisung, Entmanganung, Entölung, Entcarbonisierung durch therm., saure oder alkal. Zers., Soda-Verf., Kalk-Soda-Verf., NaOH-Verf., NaOH-Soda-Verf., Kesselwasser-Rückführung, Phosphatverf., Barytverf., Entkieselung mit Mg-Salzen, mit Fe-, Al- oder Ca-Salzen, mit Tonerdegelen u. mit elektr. erzeugten Flockungsmitteln, Alkalivernichtung mit Säuren oder mit NH_4 -Salzen, Austauschverf. (Eigg. der Wofatite, Nach- u. Vorteile der Austauschverf., Enthärtung oder Kationenaustausch, Vollentsalzung, Teilentsalzung), Korrosionsverhütung (saures W., O_2 , Dampfpaltung; Laugenbrüchigkeit, Kohlensäure, Stillstandskorrosionen), Entgasung (O_2 , H_2CO_3). In 3 Betriebsbeispielen werden 3 verschied. Aufbereitungsverf. u. die wichtigsten Kennwerte der erhaltenen Speisewässer angegeben. (Angew. Chem. Ausg. B. 20. 1—11. Jan/Febr. 1948.)

WESLY. 6030

G. Seelmeyer, *Über die Verwendung von Phosphaten in Heizungsanlagen und Warmwasserversorgungen*. Nach längeren Beobachtungen an 12 phosphatgeschützten Warmwasseranlagen kamen bei Zusatz geringer, für die Ausblgd. von sog. Doppelphosphatschichten für erforderlich erachteten Mengen von 5—7 mg/l P_2O_5 in Form von neutralem *Juffrasalz* (32% $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 52% $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 15% Na_2SO_3) Korrosionserscheinungen unter Ausblgd. eines meist gelben Belages in Boilern u. dem anschließenden Teil der Leitungen anfänglich, in den ersten 1—12 Monaten, zumeist zum Stillstand, jedoch traten in 90% der Anlagen im weiteren Verlauf bei einem im Warmwasser erhöhten Eisengeh. u. unabhängig von der jeweiligen Wasserbeschaffenheit sowie dem vorschriftsmäßigen oder zu hohen Phosphatzusatz neue auf den Heizschlangen auf Lochfraßstellen aufsitzende Rostknollen, sowie Boilerschäden u. Rohrbrüche ein. In Heizungsanlagen erwies sich der Zusatz von Phosphat zum Schutz von Kondensleitungen als unwirksam. Dagegen entsprachen die Ergebnisse der Wasseraufbereitung mit Na_3PO_4 u. Na_3PO_4 -haltigen Mitteln (Lapidon- u. Naphosalverf.) bei Beseitigung der Schlammengen den Erwartungen. Hiernach bilden neutrale Phosphate im Warmwasser keine einwandfreien, nichtporösen Schutzschichten, sondern nur Ablagerungen, deren vorübergehende, auf der plötzlichen Abdeckung aller Eisenflächen beruhende Schutzwirkg. verschwindet, sobald unter der porösen Schicht durch differentielle Belüftung neue Lokalelemente entstehen. (Arch. Metallkunde. 2. 282—88. 1948.)

MANZ. 6030

R. Vrijburg, *Das Abwasser von Ledergerbereien*. Die Ergebnisse der Unterss. mehrerer Abwässer von Ledergerbereien einer niederländ. Stadt werden aufgeführt. Die Vorgänge bei der Gerberei, die sich daraus ergebenden Ursachen der Verschmutzung des W., die Maßnahmen gegen diese Verschmutzung u. die nutzbringende Verwertung der Schmutzstoffe werden im einzelnen erörtert. (Chem. Weekbl. 44. 757—60. 25/12. 1948.)

WESLY. 6036

Georg Gad, *Vereinfachte Bestimmung des freien Chlors im Wasser mit o-Tolidin*. (Vgl. C. 1948. II. 241.) Zur Vereinfachung der Best. des freien Cl werden die Vergleichslsgg. an Ort u. Stelle aus dem Cl-haltigen Untersuchungswasser mittels einer konz. Farbstammg. (15 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ + 2,5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in einer Mischung von 20 cm³ konz. H_2SO_4 u. 800 cm³ W. gelöst, kalt auf 1 l aufgefüllt) hergestellt. Arbeitsvorschrift: Man füllt 2 Köpfsche Kölbchen oder Glasstopfenflaschen mit Marke für 100 cm³ mit je 100 cm³ W., setzt zu der einen Probe 0,1 cm³ Na-Pyrophosphatlg. (5 g krist. Salz auf 100 cm³) u. 1 cm³ o-Tolidinreagens, schüttelt um, setzt nach 5 Min. zum 2. Gefäß mittels einer in 0,01 cm³ eingeteilten Pipette Farbstammg. bis zur Farbgleichheit zu. 1 cm³ Vergleichfarblsg. entspricht 0,1 mg/l Cl. Meßbereich 0,05—0,3 mg/l Cl. (Gesundheitsing. 69. 325. Nov. 1948. Berlin-Dahlem, Inst. für Wasser- und Lufthygiene.)

MANZ. 6060

V. Anorganische Industrie.

J. G. Blitz, *Die moderne deutsche Wasserstoffperoxyd-Industrie*. Überblick über die Herstellungs-Verf., gek. durch den Weg über BaO_2 , Perschwefelsäure, Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat; Angabe u. eingehende Beschreibung der Reaktionsfolgen sowie des Verf. zur Erzeugung von hochprozentigem H_2O_2 . (Chem. Weekbl. 44. 727—30. 11/12. 1948.)

FREYTAG. H 241

N. A. Piroshkow und I. W. Myschljajew, *Zum Problem der Schlackenbildung bei der Fabrikation von Lampenruß*. Um den Kampf gegen die Schlackenblgd. bei der Rußfabrikation erfolgreich zu führen, muß in erster Linie der Luftzutritt u. ebenso auch die Abführung des Rußgasgemisches völlig gleichmäßig gestaltet werden; ferner muß dafür gesorgt werden, daß die Rohstoffdämpfe möglichst rasch von der Verbrennungsebene entfernt werden. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 8. Nr. 4. 24—25. April 1948.)

R. K. MÜLLER. H 260

Petar Kožuhar, *Die Gewinnung von Magnesiumoxyd aus Serpentin*. Durch Einw. von HNO_3 oder nitrosen Gasen auf feingemahlene Serpentin, Abtrennung des unlösl. Rückstandes u. Zugabe einer bestimmten Menge MgO zur Lsg. erhält man eine feste M., die nach Trocknen u. Brennen ganz reines MgO darstellt. Die entwickelten nitrosen Gase gehen zur Verarbeitung von weiteren Serpentinmengen zurück. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 13. 245—50. 1948. Belgrad, Univ., Techn. Fak., Chem.-Techn. Inst.) R. K. MÜLLER. H 282

N. Bruce Bagger, *Synthetische Saphire für industrielle Zwecke*. Kurzer Überblick über Eigg. u. Bedeutung als Ersatz für Diamant als Gleit- u. Schneidmaterial. (Materials and Methods 28. Nr. 5. 79. Nov. 1948.) MEYER-WILDHAGEN. 6152

Sven-Olov Odelhög, Jönköping, Schweden. *Herstellung von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff*. Man verwendet als Kontaksubstanz eine Mischung von mit N_2 nitridbildenden u. mit H_2 hydridbildenden Stoffen derart, daß unter den vorhandenen Reaktionsbedingungen ein labiles Hydrid u./oder Nitrid gebildet wird. Man kann unter n. oder Überdruck arbeiten u. auch H_2 u. N_2 gleichzeitig oder abwechselnd auf die Kontaksubstanz einwirken lassen. Als solche wählt man eine Kombination von Stoffen, vorzugsweise zwei Metallen, von denen unter den vorhandenen Bedingungen in bezug auf Druck u. Temp. das eine ein Nitrid u. das andere ein Hydrid bildet, wobei wenigstens die eine Verb. labil sein muß. Verwendbare Metalle sind: Mg (stabiles Nitrid), Na, K (labile Nitride), Na, K (stabile Hydride) u. Ni, Pd (labile Hydride). (Schwz. P. 251 380 vom 25/3. 1946, ausg. 2/8. 1948. Schwed. Prior. 8/3. 1945.) NEBELSIEK. H 243

Batá, *Narodní Podnik*, Zlin, Tschechoslowakei (Erfinder: A. Nowotny), *Herstellung von Hydroxylaminsulfonatlösungen*. Man setzt Nitritlsgg. mit Bisulfiten unter Kühlung mit Zusatz von fl. SO_2 um. Die erhaltenen Lsgg. werden direkt für die Herst. von Oximen von cycl. Ketonen verwendet. Durch den Zusatz von fl. an Stelle von gasförmigem SO_2 wird der Bedarf an anderen Kühlmitteln verringert u. die Herstellungszeit verkürzt u. bei Herst. von Ammoniumhydroxylaminsulfonaten der NH_3 -Verlust verringert. (Schwed. P. 123 338 vom 10/11. 1944, ausg. 23/11. 1948. D. Prior. 25/11. 1943.) J. SCHMIDT. H 243

- VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Ss. I. Ssobolewski und O. Ss. Schicher, *Die Entfärbung von Bleikristallglas*. Der bei der Fabrikation von Bleikristallglas verwendete Sand enthält nach Waschen u. Magnetscheidung noch 0,033—0,035% Fe-Oxyde. Die Entfärbung der Glasmasse (0,04 bis 0,05% Fe-Oxyde) erfolgt teils chem. mit Zusätzen von NaNO_3 u. As_2O_3 (9,5 bzw. 1,0 kg auf 100 kg Glasmasse), teils physikal. mittels NiCO_3 (3—8 g auf 300 kg Glasmasse, das durch Lsg. von NiO in HCl u. Fällung mit Na_2CO_3 hergestellt ist. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 8. Nr. 4. 25. April 1948.) R. K. MÜLLER. 6176

B. A. Lamm und I. A. Rabinowitsch, *Qualitätserhöhung von gepreßten Erzeugnissen*. Vff. beschreiben ausführlich die Herst. von Glaserzeugnissen durch Verpressen. Angabe der chem. Zus. sowohl der farblosen als auch der gefärbten M., der Zus. der Gußmetalle, aus denen die Gußformen hergestellt werden, u. der Mittel (Graphit), mit deren Hilfe die Temp. in der Form erhöht u. eine bessere u. glänzendere Oberfläche der Erzeugnisse erhalten wird. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 8. Nr. 10. 10—11. Okt. 1948.) A. GORDIJENKO. 6180

A. B. Kalinowskaja, *Versuche zur Ermittlung der optimalen Menge der flüssigen Phase in keramischem Material nach der Ähnlichkeitsmethode*. Die Feuerfestigkeit einer M., deren feste Phase aus Quarzsand (Durchmesser $\leq 0,19$ mm) u. deren fl. Phase aus einem glasartigen Gemisch aus 95% Kolophonium u. 5% Ricinusöl bestand, wurde in den Zus. 10—100% fl. Phase untersucht; sie nimmt nach einer empirisch gefundenen Gleichung mit steigendem Gehalt der fl. Phase ab. Die größte Festigkeit dagegen hat eine Masse mit 20% fl. Phase, die wie eine Folie ($d \sim 0,34 \mu$) die Körner der festen Phase überzieht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 799—801. 21/10. 1948. Minsk, Weißruss. Polytechn. Inst.) KIRSCHSTEIN. 6206

Ju. Je. Kornilowitsch, *Freier Kalk und die Ungleichmäßigkeit der Änderung des Zementvolumens*. Die verbreitete Ansicht, daß die Menge des freien Kalkes im Zement von der Unregelmäßigkeit der Volumenänderung (VA) des Zementes direkt abhängig sei, wird durch Verss. widerlegt. Die unregelmäßige VA des techn. Zementes wird nicht durch das freie CaO hervorgerufen, sondern hauptsächlich durch Faktoren, die durch den Bau des

Zementsteines bedingt sind. Die quantitative Best. von CaO im Zement kann nur dann Aufschluß über dessen VA geben, wenn CaO durch seine Ggw. auf die Wrkg. der erwähnten Faktoren indirekt hinweist. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 573—79. Juni 1948. Inst. für Baumaterialien der Akad. für Architektur der UkrSSR.) TROFIMOW. 6222

P. F. Konowalow und Je. R. Skuje, *Intensivierung des Brennprozesses von Klinker durch Einführung von Flußspat in das Rohgemisch*. Die günstigsten Ergebnisse werden bis 0,5% CaF₂-Zusatz zum trockenen Schlamm erzielt. CaF₂ erleichtert die Sinterung des Klinkers. Die Materialtemp. in der Sinterungszone erniedrigt sich von 1440° auf 1390°, die der Abgase von 470° auf 390°, wodurch eine Brennstoffersparnis von 6—7% erreicht wird. Eine höhere CaF₂-Zugabe zeigt keinen weiteren Effekt. Durch CaF₂-Zusatz wird die Zementqualität infolge Erhöhung des Alitgeh. u. völligen Verschwindens des freien Kalkgeh. erhöht. Gleichzeitig nimmt die mechanische Festigkeit zu. (Цемент [Zement] 14. Nr. 5. 14—18. Sept./Okt. 1948.) TROFIMOW. 6228

John T. Roberts, *Tüpfelprobe zur Bestimmung der chemischen Resistenz von Emailen*. Einige Säuretropfen werden auf die Emaillefläche gebracht, mit einem Uhrglas bedeckt u. der Einfl. von Zeit u. Temp. auf die Stärke des Angriffs beobachtet. Unter Verwendung verschied. Säuren u. Konz. wird ferner die Färbung des Fleckes bzw. die Wellenlänge des reflektierten Lichtes ermittelt. Bei dünnen Filmen geht die Färbung mit der Stärke des Angriffs von strohgelb in braun u. dann in rot u. blau über. (Better Enamel. 19. 24. Juni 1948. Chicago, Ill, Crane Co., Res. & Development Labors.) SCHEIFELE. 6244

Brocard und Guinier, *Untersuchungen der Zemente mit Röntgenstrahlen*. Hinweis auf verschied. neuere Forschungsergebnisse über die Konstitution der Zementkomponenten. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Edit. C. 1948. 213. Juli.) HENTSCHEL. 6252

Adrien Dubuisson, *Die Bestimmung des freien Kalkes in Zementen, Beton, Schlacken und kieselsäurehaltigen Baustoffen*. Nach Hinweis auf die Bedeutung der Best. des freien CaO für die Baustoffanalyse u. krit. Besprechung der bisher beschriebenen Verf. wird folgende Meth. empfohlen: Man stellt eine 5%ige Rohrzuckerlsg. in wasserfreiem Äthylenglykol durch Erwärmen auf 60° her. In 100 cm³ derselben wird eine Einwaage von 0,5 g Zement oder dgl. 2 Stdn. auf 60—80° erwärmt, filtriert u. in 50 cm³ Filtrat mit n/20 HCl u. Phenolphthalein-Naphtholphthalein-Indicatormischung titriert. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Edit. C. 1948. 293—95. Nov. 1948.) HENTSCHEL. 6254

VII. Agrikulturrechemie. Schädlingsbekämpfung.

G. W. von Arnim, *Übersicht über die Düngemittellage im amerikanisch und britisch besetzten Gebiet in Deutschland*. Bericht über die Verteilung der Düngemittel pro Hektar von 1938/39 bis 1947/48 u. die dabei angewandten Richtlinien. Abschließend Diskussionsbericht über Bodenuntersuchungen. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 40. (85.) 137—45. 1948. Frankfurt a. M.) HANNEMANN. 6270

—, *Phosphatdünger-Technologie*. Gegenstand der Ausführungen ist der Aufschluß von phosphathaltigem Gestein. Behandelt wird die Herst. von P₂O₅ durch Red. von Phosphatgestein u. Oxydation an der Luft, wobei H₃PO₄ gebildet wird. Durch Einw. auf weiteres Phosphatgestein entstehen Superphosphat u. Calciummetaphosphat. Ferner wird auf ein einstufiges Verf. eingegangen, nach dem Apatit durch W. u. Sand: $3(\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}) \rightarrow 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaSiO}_3 + 2\text{HF}$ durch Temp. von 1500° C u. darüber aufgeschlossen wird. Geschmolzenes Tricalciumphosphat mit 28% Gesamt-P₂O₅ besitzt landwirtschaftliches Interesse (Chem. Trade J. chem. Eng. 123. 479. 22/10. 1948.) SCHLÄGER. 6282

M. H. R. J. Plusje, *Physikalische und chemische Untersuchungen über die Behandlung des Rohphosphats mit Salpetersäure*. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1949. II. 691.) Bedeutung u. Anwendung der graph. Darst. werden auseinandergesetzt. Dabei wird die übliche Zers. des neutralen Phosphats mit HNO₃ erörtert; die Wichtigkeit des senkrechten Schnittes durch das gerade Prisma, entlang der Linie „natürliches Phosphat — HNO₃“ fällt ins Auge. Diese Art der Darst. wird zur Herst. von reinem Mono- oder Dicalciumphosphat (einfache Phosphatdüngemittel) aus natürlichem Phosphat u. HNO₃ verwendet. (Ind. chimique 35. 207—12. Nov. 1948.) WESLY. 6290

W. Lepper, *Über den landwirtschaftlichen Wert des Trümmerschuttles*. Die Trümmerschuttunters. von 40 Proben aus 4 Städten ergab: 11,31% CaCO₃, 0,09% Gesamt-P₂O₅, 0,17% K₂O, davon 9,1 mg je 100 g lactatlösl. P₂O₅ u. 24,9 mg je 100 g lactatlösl. K₂O. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 42. (87). 224—28. 25/11. 1948. Augustenberg.) RABIUS. 6296

B. B. Polynow, *Die Leitideen der gegenwärtigen Lehre von der Bildung und Entwicklung der Böden*. Nach DOKUTSCHAJEW ist der Boden ein Prod. der Wechselrkg. zwischen Organismus u. Gestein. Vf. geht auf die Rolle ein, die die Pflanze beim Umlauf der Stoffe spielt. Indem sie einen Teil der Bodenelemente in sich aufspeichert, bedingt sie eine gewisse Sortierung der umlaufenden Stoffe. Die Migrationsfähigkeit verschied. Elemente, die durchaus nicht mit ihrer Löslichkeit übereinstimmt, wird beschrieben, u. unter diesem Gesichtswinkel werden einige typ. Landschaftsbilder besprochen. (Почвоведение [Pedology] 1948. 3—13. Jan.) LEUTWEIN. 6300

Valentino Morani, *Sizilianische Böden. Landwirtschaftlich bodenkundliche Übersicht*. Einteilung geordnet nach Ton- u. Mergelböden, Alluvialböden, Kalkböden, Sandböden, Gipsböden, Roterden, vulkan. Böden, Basaltlavaböden u. Gneisverwitterungsböden. (Ann. Staz. chim.-agrar. speriment. Roma [3.] 1948. Nr. 6 1—17. Palermo.) GRIMME. 6300

C. C. Nikiforoff, R. P. Humbert und J. G. Cady, *Der Lehmuntergrund in gewissen Böden der Küstenebene*. Angaben über den Tonschlamm von Leonardtown. (Soil Sci. 65. 135—53. Febr. 1948. U. S. Dep. of Agriculture.) WALCKER. 6300

Mario Stanganelli, *Beziehungen zwischen einigen physikomechanischen und physikochemischen Eigenschaften sizilianischer Böden*. Vf. bestimmte in 90 verschied. sizil. Böden die Absorptionskapazität, Glühverlust, wasserhaltende Kraft, Ton- u. Humusgehalt. Aus den gefundenen Werten lassen sich gewisse Beziehungen untereinander ableiten. (Ann. Speriment. agrar. [N. S.] 2. 145—65. 1948. Catania, Staz. speriment. di Granicoltura per la Sicilia.) GRIMME. 6302

E. Frei, *Gefügeuntersuchungen an landwirtschaftlichen Kulturböden*. Man unterscheidet: Primitiv-, Hüllen-, Feinaggregat-, Krümel- u. Schwammgefüge. An Hand experimenteller Unterss. über die Gefügestabilität werden einige Gefügeformen, nämlich lose u. bindige Krümelgefüge, sowie verschied. Schwammgefüge besprochen. Durch die Regenwurmtätigkeit werden im Boden merkliche chem., physikal. u. morpholog. Veränderungen hervorgerufen, wodurch lose Krümelgefüge in kurzer Zeit zu recht gut ausgebildeten Schwammgefügen umgestaltet werden. Die Ionenbelegung eines tonigen Lehmbodens mitlosem Krümelgefüge ist durch Perkolation mit Salzlsgg. weitgehend veränderlich. Erhöhung des Ca-Anteils fördert Wasserdurchlässigkeit, Krümel- u. Gefügestabilität, vermindert die Bodenbindigkeit (loses Krümelgefüge), zunehmender Na-Ionenanteil dagegen bedingt Gefügeverdichtung (bindiges Krümelgefüge). Auch die Anionen scheinen die Gefügestabilität zu beeinflussen. Die Humuszufuhr wirkt verschieden je nach der Art des gewählten Humusträgers. Auf einem humusarmen, sandigen Lehm mit schwach ausgebildetem Schwammgefüge bewirken schwer abbaubare Materialien, z. B. Torf u. Lignin, nach $\frac{1}{2}$ Jahre keine Höherentw. der Schwammgefüge, sondern im Gegenteil ein loses Krümelgefüge mit Tendenz zum losen Primitivgefüge. Leicht zers. organ. Substanzen wie Stallmist u. Gründünger förderten die Bindigkeit u. den inneren Zusammenhalt des Bodens, sie begünstigen somit die Entstehung gut entwickelter Schwammgefüge. (Landwirtsch. Jb. Schweiz 1948. 17 Seiten. Sep. Zürich-Oerlikon.) GRIMME. 6302

M. Ss. Zyganow, *Perennierende Gräser als Wiederhersteller der Bodenstruktur*. Nach kurzem Hinweis auf die zahlreichen Arbeiten anderer Forscher über den Einfl., den der Anbau perennierender Futtergräser auf die Bodenstruktur u. den Ernteertrag ausübt, beschreibt Vf. eigene Verss., die dieselbe Frage für die Verhältnisse in Sibirien klären sollten. Vf. stellt fest, daß sich auch dort der strukturverbessernde Einfl. perennierender Gräser bemerkbar macht, wobei die verschied. Futtergräser in den einzelnen Jahren ihres Bestehens sich verschieden verhalten. Die besten Erfolge bringt der Anbau von Grasmischen. (Почвоведение [Pedology] 1948. 561—68. Sept. Boden-Biolog. Labor. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEUTWEIN. 6302

A. F. Tjulín und T. A. Malomachowa, *Vergleichendes Studium verschiedener Methoden der Verkrustung grobdisperser toniger Mineralien mit Sesquioxiden*. Die von Vff. beschriebenen Verss. dienen der Klärung der Frage, wie sich die Sesquioxide auf der Oberfläche toniger Mineralien im Boden festsetzen. Untersucht wurde dieser Vorgang an grobdispersen Teilchen von Kaolin u. Gumbrin (Gumbria, Grusin, SSR). Es zeigt sich, daß ein- u. dasselbe Mineral sich auf verschied. Weise vorkrusten läßt. Die Arbeit bringt eine experimentelle Bestätigung der von TJULIN aufgestellten Hypothese über die Genesis des an Gelen der Sesquioxide (0,01—0,001 mm) reichen Bodenteilchen. (Почвоведение [Pedology] 1948. 689—97. Nov.) LEUTWEIN. 6302

H. Kuron, *Krumenlockerung und Stoffhaushalt der Böden*. Kolloidgeh., Wasser-Bindung u. Lockerungsgrad stehen in enger Beziehung zueinander u. beeinflussen den W.- u. Lufthaushalt, der als Porenvol. bei verschied. Böden ermittelt werden kann. Vf. vergleicht die in 10 cm Ackerkrume festgelegten W.-Mengen von Lehm u. tonigem Lehm Boden bei 30 u. 50% Porenvolumen. In trockenen Jahren wird der Wert der unterschiedlichen Krumenlockerung bes. deutlich, wenn man den täglichen W.-Verbrauch der einzelnen Kulturpflanzen berücksichtigt. — Auch die Aufkalkungsmengen, die nach den Adsorptionskapazitäts-Werten berechnet wurden, sind abhängig von dem Lockerungsgrad der Krume u. bei schweren Böden sehr beachtlich. An der Umwandlung der dem Boden zugeführten organ. Substanz in wertvolle Humusstoffe mit ausgeprägten Kolloid-Eigg. ist der Lockerungsgrad des Bodens maßgeblich beteiligt. Gute Durchlüftung der Krume fördert die Gareldg. u. erhöht den Anteil der organ. Substanz. (Dtsch. Landwirtsch. 2. 113—15. Aug. 1948. Osterburg.)

HANNEMANN. 6302

G. A. Pressnjakowa, *Einfluß des Bodenabspülungsgrades auf den Ertrag der landwirtschaftlichen Kulturen in der Podsolzone*. Vf. beschreibt auf dem Felde selbst sowie in Vegetationsstationen durchgeführte Verss., die die durch Regen u. Schmelzwasser im Boden hervorgerufenen Veränderungen sowie die damit verknüpfte Veränderung der Bodenfruchtbarkeit feststellen. Erwähnt werden die gegen die Erosion zu empfehlenden Gegenmaßnahmen (Düngung, richtige Saatfolge, viel Grasfütteranbau usw.). (Почвоведение [Pedology] 1948. 539—52. Sept. Moskau, Bodeninst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

LEUTWEIN. 6302

P. W. Werschinin und N. W. Kirilenko, *Über die Diffusion von CO₂ durch den Boden*. Durch eine recht einfache Versuchsanordnung wurde die Menge an CO₂ in cm³ gemessen, die in einer Sek. durch 1 cm³ Boden diffundiert. Untersucht wurden Böden unterschiedlicher Porosität. Die erhaltenen Werte liegen zwischen 1,6 u. $9,3 \cdot 10^{-5}$ cm³/sec. Die Schnelligkeit der Diffusion von CO₂ durch den Boden ist in erster Linie abhängig von seiner effektiven Porosität. Daneben wird sie auch von der Form u. Anordnung der Poren beeinflusst. Bei der Auswertung der Untersuchungsergebnisse kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Diffusion von Luft oder CO₂, aus der Porosität oder anderen Faktoren nicht mit der erforderlichen Genauigkeit bestimmt werden kann, sondern in jedem konkreten Falle gemessen werden muß. (Почвоведение [Pedology] 1948. 325—28. Mai. Leningrad, Physiko-Agronom. Inst.)

PINKOW. 6302

Je. N. Gapon und L. A. Sujew, *Die Benetzungswärme der Böden*. Die Untersuchung der Benetzungswärme von Böden, die mit Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Na⁺ u. H⁺-Ionen gesätt. sind, ergab in Abhängigkeit von Feuchtigkeit u. Temp. (15°), daß sich die Kationen in folgender Reihe anordnen: Mg⁺⁺ > Ca⁺⁺ > H⁺ > Na⁺. Die gleiche Reihenfolge besteht auch hinsichtlich ihres Einfl. auf die Adsorption von Wasserdampf bei kleinem Dampfdruck. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 83—93. März/April 1948. All-unions-Gedroitz-Inst. für Düngemittel, Agrobodenkunde u. Agrotechnik u. Landw. Timirjasew-Akad.)

PINKOW. 6302

L. I. Korablewa, *Der Dauereinfluß von Kalk auf den Säuregrad von Podsolböden*. Daß der Einfl., den eine Kalk (I)-Zufuhr auf den Säuregrad des Bodens ausübt, über eine langen Zeitraum wirksam bleibt, ist bekannt; die bisherigen Beobachtungen erstrecken sich über 7—15 Jahre. Vf. beschreibt weitere bis auf 25 Jahre ausgedehnte Verss., die zeigten, daß eine einmalige hochdosierte I-Gabe bei lehmigen u. sandigen Podsolböden ohne Zufuhr physiol., sauren Stickstoffdüngers den Grad der Bodensäure über 20 Jahre lang herabsetzt bzw. sie nahezu neutralisiert, den Geh. an beweglichem Al vermindert, den p_H-Wert der Boden- u. Salzsuspension bis zu einer Tiefe von ca. 50 cm erhöht, sowie die Aufnahme von Ca durch die tieferliegenden Schichten begünstigt. (Почвоведение [Pedology] 1948. 569—75. Sept.)

LEUTWEIN. 6304

Eilh. Alfred Mitscherlich, *Über das Nährstoffverhältnis*. Die Gestaltung des Nährstoffverhältnisses richtet sich nach dem Nährstoffbedarf der Kulturpflanzen. Wesentlich hierbei ist, daß das richtige Verhältnis den Pflanzen im Boden zur Verfügung steht. Mischdüngemittel mit den 3 Nährstoffen sind abzulehnen, da die Pflanzen an einem der Nährstoffe (K₂O, P₂O₅, N) einen Mangel oder Überfluß haben können. Die Ermittlung des Nährstoffgeh. im Boden ist durch den Felddüngungsvers. gegeben, der die Berechnung der zu gebenden Mengen an einzelnen Nährstoffen zur Erreichung der Höchstserträge ermöglicht. (Dtsch. Landwirtsch. 2. 153—54. Okt. 1948. Berlin-Dahlem.)

HANNEMANN. 6304

Gustave Drouineau, Pierre Gouny und Guy Lefèvre, *Über die Nitrifizierung in Kalkböden*. Aktives CaO begünstigt energ. die Nitrifizierung im Boden. Nach neueren

Verss. bilden sich hierbei merkliche Mengen von Nitrit, erst nach 12—18 Tagen (je nach Temp.) ist der gesamt $\text{NH}_3\text{-N}$ in Nitrat übergegangen. Bei exakt durchgeführten Verss. zeigt sich, daß die Menge des aktiven CaO im Boden großen Einfl. auf die Nitrit-bldg. hat. Bei einem Einsatz von 21,4 mg $\text{NH}_3\text{-N}$ als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ je 100 g Boden mit Spuren von aktivem CaO betrug der Nitrit-N-Geh. maximal 0,7 mg am 8. Tage, um am 12. Tage auf 0 zurückzugehen; dagegen enthielt der andere Boden mit 58 $\frac{0}{100}$ aktivem CaO bereits am 2. Tage 1,3 mg, am 6. Tage 9,0 mg Nitrit-N, am 12. Tage 0,1 mg. In beiden Böden stieg der Nitrat-N-Geh. beinahe gleich an. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 957—58. 15/3. 1948.) GRIMME. 6304

Je. I. Ratner, *Über die Erhöhung des Wirkungsgrades der Phosphate*. Es wird eine gemeinsame Einbringung des Superphosphats mit organ. Düngern empfohlen, wobei letztere eine Schutzwirkg. gegen das Unlöslichwerden der Phosphorsäure im Boden ausüben. Diese Meth. ist für podsol. Roterdeböden, Salzböden u. ebenso für Carbonatböden bei Baumwollkultur geeignet. (Советская Агрономия [Sowjet. Landwirtschaftskunde] 6. Nr. 7. 53—62. Juli 1948. Timirjasew-Inst. für Pflanzenphysiol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) FÖRSTER. 6304

A. P. Keworkow, *Gips als Quelle der Schwefelernährung der Pflanze*. Feld- u. Laboratoriumsverss. ergaben, daß die ertragsteigernde Wrkg. bei Klee u. Luzerne vorwiegend durch eine verbesserte Sulfatversorgung bedingt ist. Die Wirksamkeit steigt bei der Kalkung der sauren Böden. Außer der direkten Wrkg. zeigt sich eine indirekte durch Verbesserung der K-Versorgung der Pflanze. Die bei den Gipsgaben zu Klee u. Luzerne angewandten Mengen verdrängen das gebundene K u. erhöhen seine W.-Löslichkeit im Boden. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin Acad. agric. Sci. USSR] 13. Nr. 2. 17—22. 1948. Staatl. Wiss. Forsch.-Inst. für Düngung, landw. Technik u. landw. Bodenkunde.) ЛЕВТАГ. 6304

A. P. Keworkow, *Über die Technik der kleinen Kalkgaben*. Gestreute oder mit dem Kleesamen gem. kleine Kalkgaben (3 Ztr./ha) führen auf saurem Podsolboden zu 45—60%ig. Ertragssteigerung. Äquivalente Mengen Holzasche oder Niederungstorf steigern den Ertrag noch mehr. Kleine Kalkgaben in Mischung mit sauren Mineraldüngern zeigen ebenfalls gute Wirkung. (Советская Агрономия [Sowjet. Landwirtschaftskunde] 6. Nr. 6. 67—72. Juni 1948. Staatl. Wiss. Forschungsinst. für Düngung, landw. Technik u. landw. Bodenkunde.) ЛЕВТАГ. 6304

M. M. Masajewa, *Die Bodenbedingungen für die Wirksamkeit von Magnesium-Düngemitteln*. Mg ist ein lebenswichtiger Bestandteil der Pflanzennahrung. Mg-haltige Düngemittel können zu beträchtlicher Steigerung des Ernteertrages führen. Die vom Vf. beschriebenen Vegetationsverss. zeigen, daß diese Wirksamkeit auf einer direkten erhöhten Aufnahme von Mg durch die Pflanze beruht. Sandige Podsol- u. Roterdeböden sprechen bes. gut auf eine Düngung mit Mg an. Der Ernteertrag kann noch gesteigert werden, wenn gleichzeitig N u. K in erhöhter Dosis gegeben werden. (Почвоведение [Pedology] 1948. 630—35. Okt.) ЛЕУТВИН. 6304

W. R. Wolobujew, *Änderung des Humusgehaltes in den Böden der UdSSR in Abhängigkeit von den klimatischen Bedingungen*. Vf. bedient sich der von ДОКУТСЧАЙЕВ angegebenen Werte, die die Isolinien der Humusgehh. zeigen, u. eines von ТЮРИН veröffentlichten Diagrammes betr. Zusammenhang zwischen dem Gesamthumusvorrat in den Hauptbodentypen der UdSSR u. den dort herrschenden klimat. Bedingungen. Indem Vf. die Änderung der Humusgehh. in den obersten Bodenschichten in Abhängigkeit von den „Hydrozonen“ u. dem „Hydrofaktor“ untersuchte, kam er zu gleichartigen u. der Wirklichkeit entsprechenden Ergebnissen, was für die Richtigkeit der von ihm eingeführten „Hydrothermotypen“ spricht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 109—12. 1/4. 1948.) ЛЕУТВИН. 6304

Paul Ehrenberg, *Über Düngungsmaßnahmen in Verbindung mit Bodenuntersuchungen*. Der vorhandene Dünger ist Ölfrüchten, Zuckerrüben, Gespinstpflanzen u. Gemüse zu geben; vor allem aber den Böden, die die größte Ertragssteigerung versprechen. Gepflegte, humusreiche, unkrautfreie u. in günstiger Weise vertiefte Ackerböden sind für Düngergaben bes. dankbar. Der Kalk ist mehr als Bodenwirkstoff zu betrachten u. dem Boden in mehreren kleinen Gaben zu geben. Die Düngung unserer Grünlandflächen darf wegen der Mineralstoffversorgung der Nutztiere nicht vernachlässigt werden. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 40. (E5.) 129—34. 1948. Weihenstephan-Freising.) HANNEMANN. 6304

P. Ehrenberg, *Über Düngungsmaßnahmen in Verbindung mit Bodenuntersuchungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Wachstumsfaktoren W., Südlage, Tiefgründigkeit u. Unkrautfreiheit des Bodens beeinflussen die Ertragshöhe durch bessere Ausnutzung einer gegebenen Düngung. Bei der Zuweisung von Düngemitteln an einzelne Felder oder Gegenden können folgende Punkte Bedeutung haben: erzielbarer Mehrertrag, Festlegung der Nährstoffe bei starker Aushungerung des Bodens u. eingestellte Düngung für Mittel- u. hohe Erträge. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 40. (85.) 145 bis 146. 1948.) HANNEMANN. 6304

P. Naidin, *Die Düngung von Getreidekulturen in der Nichtschwarzerdezone.* Bei natürlichem Dünger betragen die Mengen 20 t (leichte Lehm Böden, Grauerdeböden der Waldsteppe) bzw. 25–30 t (schwere Lehm Böden, Sandböden), bei Kunstdünger 2,5–3,5 Ztr. Superphosphat oder 3–4 Ztr. Phosphoritmehl u. 0,75–1,5 Ztr. Kalisalze oder 4–6 Ztr. Ofenasche pro ha. (Социалистическое Земледелие [Sozialist. Ackerbau] 1948. Nr. 85. 4. 10/4.) v. PEZOLD. 6304

Arthur D. Holmes, C. Tyson Smith, Charles Rogers und William H. Lachman, *Wirkung verschiedener Dünger auf den Nährwert von Tomaten.* Bericht über 6jährige Düngungsvers. mit Tomaten. Als Dünger dienten Pferdedünger mit Strohhäcksel, Reisstroh u. Zuckorrohrstengeln. Die geernteten Tomaten wurden untersucht auf W., Gesamt- u. lösl. Trockensubstanz, Gesamtzucker, Ascorbinsäure, Carotin, Ca, Mg, Mn, N, P, u. K. Hierbei zeigte sich nur ein Ansteigen des Löslichkeitsgehaltes u. des Carotin-Geh. gegenüber den ungedüngten Vergleichsfrüchten u. eine geringe Abnahme der Aschenbestandteile. (Soil Sci. 65. 471–75. Juni 1948. Mass. agric. Exper. Stat.) GRIMME. 6304.

—, *Die wichtigsten Brandkrankheiten des Getreides und ihre Bekämpfung.* Besprochen werden Stein- oder Stinkbrand des Weizens, Weizenflugbrand, Gerstenflugbrand, Gerstenhartbrand u. Haferflugbrand. Als Bekämpfungsmaßnahmen kommen nur die Saatbehandlung mit chem. Beizmitteln (Naß- u. Trockenbeize) sowie Heißwasserbeize in Frage. (Eidg. landwirtsch. Versuchsanst. Zürich-Oerlikon. Flugbl. Nr. 9, 6 Seiten.) GRIMME. 6312

Irmgard Hoffmann, *Quantitativer Vergleich verschiedener insektizider Stoffe.* DDT, Blausäure, Arocolin, Nicotin, Allylsenföhl u. Benzylrhodanid wurden auf ihre Giftigkeit gegen Fische, Kaulquappen, Mückenlarven, Schnecken, Daphnien u. Enchytraeën geprüft. DDT wirkte am stärksten. (Pharmazie 3. 353–55. Aug. 1948: Leipzig, Univ., Pharmakol. Inst.) RIEMSCHEIDER. 6312

—, *Das „Parathion“ der American Cyanamid Co.* Das Parathion (O,O-Diäthyl-O-p-nitrophenylthiophosphat, $S = P[OC_2H_5]_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$) wird unter dem Namen „Thio-phosph 3422“ hergestellt. Es ist das ursprünglich in Deutschland entwickelte Insektizid „E 605“, Kp. > 375°, D. 1,26, gelb bis dunkelbraun, gut lösl. in organ. Lösungsmitteln wie Aceton, Ae., Alkoholen usw., nicht aber in PAe. u. Petroleum. Es läßt sich gut verstäuben u. spritzen u. ist 5–25mal wirksamer als DDT. Für das Pflanzenwachstum ist es nicht schädlich. (Chem. Engng. News 26. 118. 12./1. 1948.) BARZ. 6312

W. Lantelmé, *Erkenntnisse und Erfahrungen bei der Borkenkäferbekämpfung 1948 und ihre Auswertungen.* Zur Bekämpfung des Borkenkäfers wurde Gesarol erfolgreich verwendet. (Forstwirtsch.-Holzwirtsch. 2. 242–47. 15/8. 1948.) RIEMSCHEIDER. 6312

Hellmuth Gäbler, *Die Nonnentachine in ihrer Beziehung zur chemischen Nonnenbekämpfung.* Vf. beschreibt den relativ seltenen Fall einer Schonung der Parasiten bei Anwendung chem. Bekämpfungsmittel am Beispiel der Nonnentachine (*Parasetigana segregata* Rond.). Eine frühzeitige Flugzeugbestäubung mit Dinitro-o-kresol wurde in der Zeit zwischen Schlüpfen der Nonnenr äupchen u. Beginn des Tachinenfluges vorgenommen u. führte zur Abtötung von etwa 80% der Nonnenraupen. In geschickter Ausnutzung der biolog. Abwehrkräfte der Natur konnte so den geschonten Tachinen die Vernichtung der restlichen Nonnenraupen überlassen werden, ohne zum zweiten Mal bestäuben zu müssen. (Z. Naturforsch. 3b. 61–63. Jan./Febr. 1948. Tharandt/Sa.) KNOBLAUCH. 6312

Rudolf Glaser, *Über Versuche mit Jacutin für Tiere, einem neuen wirksamen Insektizid.* Bericht über Vers. mit den HCH-Präpp. Jacutin-Puder u. Jacutin-Waschmittel bei Haustieren in der tierärztlichen Praxis. Nach den Vers. vernichtet Jacutin Läuse, Flöhe, Haarlinge, Federlinge, rote Vogelmilben, R äudemilben aller Art, Zecken, Fliegen u. Mücken. Einpuderung ist angebracht beim Befall mit L äusen, Fl öhen, Federlingen u. roten Vogelmilben, Waschung bzw. Bad mit Jacutin-Waschmittel (wss. Aufschwemmung) bei R äudeerkrankungen aller Art sowie bei der Desinfektion des Geschirrs, der Stallungen u. Geräte. Jacutin ist bei vorschriftsmäßiger Anwendung reizlos u. für Tiere u. Menschen unschädlich. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 55. 264–65. 1/9. 1948.) RIEMSCHEIDER. 6312

H. Kuron, *Zur Frage der Plastizität der Böden und ihrer praktischen Bedeutung.* Zur Best. der Plastizität eines Bodens wurde mit einem von M. MAIRE u. H. JACOB konstruierten App. die „Rißgrenze“ ermittelt. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 42. (87). 140—48, ausg. 1/11. 1948.) RABIVS. 6324

J. Reinhold, *Elektrometrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in Böden in NaCl-Lösung.* Bei der Best. der H-Ionen-Konz. in NaCl-Lsg. wurden gleiche Werte wie mit KCl erzielt. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 42. (87.). 139. 1948. Pillnitz.) RABIVS. 6324

Howard Lees, *Ein einfacher Bodenperkolator.* Der App. arbeitet nach dem Prinzip der kontinuierlichen Perkolation, indem das Perkolat nach Durchlauf stets von neuem die Bodenprobe durchsickert. Arbeitsmenge 40 g Boden u. 50—200 cm³ Menstruum. Der App. kann mit gewöhnlichem Luftdruck oder Saugen betrieben werden. (Biochemic J. 42. Proc. XXII. 1948.) GRIMME. 6324

P. Lederle, *Ersatz der Alkali-Photozelle durch ein Selen-Photoelement beim Kalium- und Phosphorsäuremeßgerät nach Schuhknecht-Waibel.* Durch den Austausch der Alkali-(Caesium-)Photozelle des Meßgerätes nach SCHUHKNECHT-WAIBEL gegen ein Selen-Photoelement wird keine Hilfsstromquelle benötigt. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde. 42. (87.) 45—47. 1948. Augustenberg.) RABIVS. 6324

—, *Prüfung von Getreide auf Schädlingsbefall.* Zur schnellen Feststellung, ob Getreidekörner in Speichern Eier des Kornkäfers enthalten, weicht man die Körner in einer Lsg. von *Säurefuchsin* ein u. wäscht sie dann ab. Hinterbleiben dabei auf den Schalen winzige rote, im Mikroskop deutlich erkennbare Punkte (Abb.), so enthalten die Körner an diesen Stellen Eier des Kornkäfers u. müssen einer Vergasung unterworfen werden. (Food Ind. 20. 144. Sept. 1948. U. S. Dep. of Agriculture.) KALIX. 6328

K. G. Bergner, E. Bremanis und H. Sperlich, *Zwei Nachweisverfahren für Beizmittel in Saatgut.* Zur Feststellung von Hg-haltigen Beizmitteln wird 1 g Saatgut mit einem kleinen Al-Blech u. je 1 cm³ 5%ig. KOH u. 25%ig. Thiosulfat-Lsg. erhitzt. Nach 15 Min. Stehen wird das Blech mit Aceton getrocknet. Bei Anwesenheit von Hg entstehen Ausblühungen von Al(OH)₃. — Zum Nachw. von *Chloranil* (Tetrachlor-p-benzochinon) werden 1—2 g Saatgut mit 2—4 cm³ Aceton u. 1—2 Tropfen Anilin versetzt. Es tritt Violettfärbung auf, die beim Verdünnen in grün fluoreszierendes Gelb übergeht. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 329. 15/10. 1948. Stuttgart, Chem. Landesuntersuchungsamt.) HOTZEL. 6328

American Chemical Paint Co., Ambler, V. St. A., *Unkrautvertilgungsmittel (I).* *Phenoxyessigsäure* u. deren Derivv. (II), wie 4-Methylphenoxyessigsäure, Naphthoxyessigsäure, Phenylmercaptoessigsäure usw., werden in Konz. von 0,02—0,1% unter Mitwrkg. von Dispergiermitteln, wie Polyalkylen, Sulfonaphthenaten u. dgl., gegebenenfalls auch in Verb. mit anderen I angewendet. Die Wirksamkeit anderer I wird durch Zusatz von 0,0001% II stark erhöht. Z. B. besteht ein Mittel aus 2 (Teilen) p-chlorphenoxyessigsäurem Na; 2 alkylnaphthalinsulfonsäurem Na; 20 NaClO₃; 60 Talkum; 916 Sand. Weitere Reispiele. (Schwz. P. 254 720 vom 20/5. 1946, ausg. 16/12. 1948. A. Priorr. 18. u. 20/3., 1. u. 4/4. u. 17/8. 1944.) KISTENMACHER. 6313

* Boots Pure Drug Co., Ltd., übert. von: Wm. Howieson, H. A. Stevenson und W. F. Short, *Kernchlorierte Phenoxyalkancarbonsäuren* können durch kontrollierte Chlorierung von Phenoxyalkancarbonsäuren gewonnen werden. Man leitet z. B. trockenes Cl₂ solange in eine Lsg. von 61 g C₆H₅OCH₂COOH (I) in 70 cm³ Eisessig von 90—95° ein, bis 14,5 g HCl abgeschieden worden sind. Dann wird die Lsg. einige Sek. gekocht u. wieder abgekühlt, wobei sich 4-Cl·C₆H₄·OCH₂·COOH abscheidet, F. 150—155°. Leitet man in eine Lsg. von 61 g I in 150 cm³ Eisessig solange Cl₂ ein, bis 44 g HCl abgespalten worden sind, so entsteht 2,4,6-Cl₃·C₆H₂·OCH₂·COOH, F. 172—175°. Diese Verb. werden als Unkrautvertilgungsmittel u. Pflanzenwuchshormone verwendet. (E. P. 607 113, ausg. 25/8. 1948.) KALIX. 6313

Kemisk Vaerk Køge A/S, Kopenhagen, Dänemark (Erfinder: P. Sörensen), *Bekämpfen von Pflanzenkrankheiten.* Man verwendet als *Spritzmittel* Zinksalze von Xanthogensäure zusammen mit Trägerstoffen, Netzmitteln, Bindemitteln usw. — Z. B. fällt man eine Lsg. von 16 g Kaliummethylxanthat in 100 g W. mit 12 g Zinkacetat in 100 g Wasser. Der Nd. wird in Netz- u. Spritzmitteln zu einer ca. 1%ig. Emulsion aufgeschlämmt. Das Mittel ist wirksam gegen: *Venturia inäqualis*, *Sklerotinia fructigena*, *Cladosporium fulvum*, *Botrytis cinerea* u. *Alternaria circinis*. (Schwed. P. 123 060 vom 4/5. 1945, ausg. 19/10. 1948. Dän. Prior. 5/4. 1945.) J. SCHMIDT. 6313

I. R. Geigy, A.-G., Basel, Schweiz. *Trichloracrylsäurecyclohexylester* (I). Man setzt eine Verb. der Formel: $\text{Cl}_2\text{C} = \text{CCl}\text{-COX}$ mit einer Verb. der Formel II (X u. Y = reaktionsfähige, mit Ausnahme eines in einem von ihnen enthaltenen Sauerstoffatoms, sich bei der Rk. absplittende Reste) um. Beispiel: 15 (Teile) *Trichloracrylsäurechlorid* u. 10 *Cyclohexanol* werden 3—4 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man in W., nimmt das ausgeschiedene Öl in Ae. auf, wäscht mit verd. Sodalg. u. W., trocknet u. fraktioniert nach dem Verjagen des Ae. den I, Kp.₁₄ 143—145°. An Stelle von Trichloracrylsäurechlorid kann auch dessen Anhydrid oder dessen Ester oder dessen Salz mit Cyclohexanol oder dessen Ester mit Halogenwasserstoffsäuren oder aromat. Sulfonsäuren umgesetzt werden. Als säurebindendes Mittel kann auch Pyridin verwendet werden. Verwendung als *Insekticid*. (Schwz. P. 250 799 vom 30/10. 1944, ausg. 16/7. 1948. Zusatz zu Schwz. P. 244 274.)

KRAUSS. 6313

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

W. A. Mokroussow, *Über die Unzulänglichkeit der Ansichten einiger amerikanischer Gelehrter über die Theorie des Flotationsprozesses*. Kurze krit. Betrachtung einiger Flotationstheorien, unter bes. Hinweis auf das grundlegende Gesetz von MENDELEJEV u. die Strukturtheorie von festen Körpern. (Горный Журнал [Berg-J.] 122. Nr. 5. 31—33. Mai 1948.)

ТРОФИМОВ. 6362

H. Steck, *Verbundaufbereitung oder Allflotation*. Nach Überblick über die Verff. zur Erzaufbereitung wird auf die auf der sowohl bei sulfid. als auch bei oxyd.-sulfid. Erzen angewendete Verbundflotation eingegangen, unter der eine kombinierte Naßmechan. u. Schwimmaufbereitung verstanden wird. Bei der Verarbeitung oxyd.-sulfid. Erze müssen die Flotationsabgänge meistens verwälzt werden. An einer Formel läßt sich für ein bestimmtes Erz die Grenze in der Anwendbarkeit von Verbundaufbereitung bzw. Allflotation feststellen. Die örtlich betrieblichen Verhältnisse werden erörtert, die entgegen den aufbereitungstechn. u. wirtschaftlichen Erwägungen die Entscheidung für ein Verf. beeinflussen können. (Arch. Metallkunde 2. 313—15. 1948., ausg. 15/1. 1949.)

GEISSLER. 6362

R. P. Schauss, *Glühöfen für Temperguß*. Überblick. (Amer. Foundryman 13. Nr. 3. 34—38. März 1948. Cicero, National Malleable and Steel Castings Co.) KRÄMER. 6370

G. R. Rigby und A. T. Green, *Feuerfeste Stoffe in der Gießerei*. In feuerfesten Massen wird das Gleichgewicht entsprechend dem Diagramm $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ um so weniger eingestellt, je größer die Körnung ist. Geeignete Massen müssen einer Oberflächentemp. von 1700°, dem Angriff von Schlacken mit 25% u. mehr FeO standhalten sowie im Konverter u. Kupolofen steilen Temp.-Abfall (250° auf 12 mm) hinter der heißen Fläche zeigen. Niedrige Tongehh. sind, soweit die Plastizität der Masse beim Stampfen nicht beeinträchtigt wird, günstig, da das Trocknen erleichtert u. die Schwindung beim Trocknen kleiner wird, das kompakte Quarzkorn weniger leicht mit Schlacke reagiert als die Tonsubstanz u. steigender Tonzusatz die Temp. des beginnenden Erweichens von SiO_2 herabsetzt. Üblich sind bis zu 9%. 15% dürfen keinesfalls überschritten werden. Gestampfte Futter haben beste Eiggg., wenn dichte Packung unter Verwendung von 45(%) Grobanteilen, 45 Feinanteilen u. 10 mittlerer Körnung erreicht wird. Das Temp.-Intervall zwischen 500 u. 1000° ist beim Trocknen langsam zu durchlaufen, da der Ton durch Abgabe des Kristallwassers seine Bindekraft verliert u. die Umwandlung α/β des SiO_2 bei 575° unter Vol.-Zunahme abläuft. Das tern. Diagramm $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Mechanismus u. Prüfverff. zur Best. des Schlackenangriffs werden behandelt. Die Beständigkeit von stabilisiertem Dolomit, freiem MgO in einer Grundmasse von Ca-Silicaten, ist dadurch bedingt, daß MgO u. FeO lückenlose Mischkristalle bilden, wobei MgO sein zweifaches Gewicht an FeO lösen kann, bevor die Solidustemp. unter 1680° fällt. Schrifttum, Diskussion. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 41. A 144—51. 1947/1948.)

KRÄMER. 6382

C. A. Sanders, *Holzmehlzusätze als Hilfsmittel zur Kontrolle der Eigenschaften von Formsanden*. Bei Formsanden, deren Körnungen auf 3 hintereinander folgenden Sieben liegen, fällt gute Gasdurchlässigkeit mit hoher Wärmeausdehnung zusammen. In diesem Fall, sowie bei großflächigen, dünnwandigen Gußstücken, deren Formwände beim Guß zu schnell trocknen u. Schülpen verursachen, hat sich ein Zusatz von Sägemehl zum Formsand bewährt. Die Mahlfeinheit u. der Geh. an A.-lösl. Bestandteilen sind die Eiggg., die den größten Einfl. auf das Verh. von Holzmehl in Formsand haben. Grobes Holzmehl vermindert die Grünfestigkeit, senkt die D., fördert höhere Wasseraufnahme u. erhöht die Zerfallneigung nach dem Guß. Feines Holzmehl erhöht die D.

(in kleinen Anteilen), steigert die Grünfestigkeit u. die Festigkeit nach dem Guß. Ein Zusatz von $\frac{1}{2}$ —1% hatte eine Steigerung der Grünfestigkeit, des Fließvermögens, der Wasseraufnahme u. der Formhärte, dagegen eine Abnahme der Trockenfestigkeit, der Festigkeit in heißem Zustand u. der Gasdurchlässigkeit zur Folge. Die Vol.-Beständigkeit ist weitgehend gewährleistet. Vorteilhaft ist die red. Atmosphäre in der Form. (Amer. Foundryman 14. Nr. 6. 50—54. Dez. 1948. Chicago, American Colloid Co.)

KRÄMER. 6382

J. W. Homer jr., *Die Verbesserung der Eigenschaften von Metallgußformsand durch Asbestzusatz.* Ein ringförmiges Bronzeußstück mit inneren Längsrippen zeigte laufend Risse, Gaseinschlüsse u. andere Schäden. Diese Fehler wurden vermieden, nachdem dem Formsand bis zu 50% Asbest beigemischt wurden. Dem Formsand werden jetzt in der laufenden Fertigung 10 Vol.-% zugesetzt. Die Neigung großer Flächen zur Schülpenbildg. ist selbst bei Naßguß verschwunden, die Feuerbeständigkeit des Sandes wurde erhöht u. der Zerfall der Formen nach dem Guß begünstigt. Der Einfl. auf die Formsandeigg. ist für einen Al- u. einen Bronzesand gegenübergestellt. Ein Asbest-Bronzeformsand wurde 1 Monat lang ohne Zusatz von Neusand benutzt (4mal pro Tag): Außer einem geringfügigen Abfall der Festigkeit blieben alle anderen Sandeigg. fast unverändert. Vor der Anwendung von Asbest war nur bei täglicher Neusandzugabe die Erzeugung von gutem Guß möglich. Asbestpapier wurde zum Umwickeln von Kernen benutzt; auch an Schreckplatten u. leicht anschweißenden Abschreckdornen konnte auf diese Weise das Anbrennen verhindert werden. (Amer. Foundryman 14. Nr. 3. 59—62. Sept. 1948. Denver, Co., Slack-Horner Brass Mfg. Co.) KRÄMER. 6382

Thomas A. Dickinson, *Nachgiebige Formen für niedrigschmelzende Legierungen.* Von den für niedrigschmelzende Legierungen (z. B. Woodsches Metall) verwendeten Formstoffen ist eine Mischung aus 10 (Teilen) Agar, 10 Ölseife, 4 $MgSO_4$, 1 Watte u. 70 W. wegen ihres Wassergeh. nur für Metalle mit einem F. bis 65° verwendbar. Die Herst. u. Verwendung des Formstoffs ist beschrieben. Etwas widerstandsfähiger sind Leim-Gelatine-Massen mit 6 (Teilen) Gelatine, 1 Kerseife u. 1 Glycerin. Die Verwendungstemp. liegt etwas über der für Agar-Formstoff. Beschreibung der Herst. u. Verwendung. Die besten Ergebnisse gaben Mischungen aus 5 (Teilen) Polyvinylchlorid, 25 Trikresylphosphat, 1 bas. $PbCO_3$ u. 1 Wachs. Beschreibung der Herst. u. Verwendung bis zu einem F. des Metalls von 100°. Aus Naturgummi können Formen hergestellt werden für Temp. bis zu 160°. Sie können nicht wie die Polyvinylharze durch Umschmelzen für neue Formen benutzt werden u. halten eine kleinere Anzahl von Abgüssen aus. Unterteilt nach vulkanisierten Stoffen in Lösungsm. u. noch vulkanisierbaren werden Herst. u. Verwendung des Formstoffs beschrieben. Vorgenannte Formstoffe sind den Dauerformen für maximal 1000 Abgüsse zuzuzählen. (Foundry 76. Nr. 10. 218—24. Okt. 1948.)

KRÄMER. 6382

Hiram Brown, *Kernfestigkeit bei Verwendung verschiedener Kernbindemittel.* Unterteilt nach pflanzlichen Ölen, die zur Oxydation Sauerstoff benötigen, Petroleumderivaten, die kaum Sauerstoff benötigen, in W. lösl. Stärkebindern u. Kunstharzbindern des Harnstofftyps wurde der Einfl. der Trockenzeit u. Temp. auf die Festigkeit von Kernen u. die Gasentw. der verschied. Binder untersucht. Leinölbinder ergaben allg. die höchsten Festigkeiten, 2 Kunstharze jedoch erreichten gleich hohe Werte, Petrolbinder nahmen die zweite, andere Kunstharze die dritte u. Stärkebinder die letzte Stelle ein. Die größte Härte in Abhängigkeit von der Trockenzeit wird erreicht, bevor die größte Festigkeit gemessen wird, u. fällt dann ab, während die Festigkeit zum Maximum ansteigt. 2 Kunstharzbinder hatten die größte Härte; Leinöl, Petroleum, Kunstharz, Getreidebinder war die Reihenfolge. Die Neigung des Binders, an die Außenfläche zu wandern, wurde durch Differenzmessung für Leinöl zu 12,7 (%), Petroleum zu 15, Getreidebinder zu 21,6 u. Kunstharze zu 26 bestimmt. Getreidebinder trocknen am schnellsten, Leinöle am langsamsten, denn sie brauchen durchschnittlich 1 Std. mehr zur Erreichung der Maximalfestigkeit. Petroleum- u. Kunstharz-Binder, untereinander gleichwertig, liegen zwischen den beiden vorgenannten. Auswertung bzgl. Wirtschaftlichkeit u. Fertigung. (Foundry 76. Nr. 10. 76—79. 242—46. Okt. 1948.)

KRÄMER. 6382

H. C. Frisbie, *Synthetische Harz-Kernbinder.* Bes. für Gußstücke dünner Wandstärke in Mg, Al, Temperguß u. Granguß, die bei kleinen Ausschlagöffnungen große Kerne umschließen, haben sich Harnstoff-Formaldehydharze bewährt, da die Kerne nach dem Guß wie trockener Sand ausrieseln. Wegen des unangenehmen Geruchs beim Abgießen der Formen werden Absaugehauben empfohlen. Trockener Sand, Harzbinder, Getreidemehl, Bentonit u. Quarzmehl werden etwa 2 Min., nach Wasserzugabe weitere 3 Min. u. bei Zusatz von Petroleum zusätzlich noch 1 Min. gemischt. Der Wasserzusatz

beträgt bei Harnstoffbindern maximal 3%, bei Phenolharzbindern maximal 4–5%. Blaskerne liegen um 50% niedriger. Bei etwa um $\frac{1}{5}$ verkürzter Trockenzeit liegen die Zugfestigkeiten der Phenolharzkerne gegenüber Leinölkernen um 50% höher. Die Trockentemp. liegt bei 230°. Kerne mit Harnstoffbindern werden bei maximal 180° getrocknet. (Amer. Foundryman 13. Nr. 2. 37–39. Febr. 1948. Philadelphia, E. F. Houghton Co.) KRÄMER. 6382

T. W. Curry und H. E. Henderson, *Harzgebundene Kernsande für Grauguß*. Beim Westonit-Verf. (harz umhüllte Formsandkörner) verursachte das Einbringen von Leinölkern-Altsanden große Schwierigkeiten. Zum Austausch verwendete kunstharzgebundene Kerne zeigten bei 2% Tonzusatz kein Kleben im Kernkasten mehr, hatten jedoch verringerte Trockenfestigkeit. Eine Erhöhung des Wassergeh. von 3 auf 6% hatte eine Steigerung der Trockenfestigkeit von 250% zur Folge. Daraufhin wurden die grünen Kerne mit W. angesprüht, später ging man auf Schwärze mit 15° Bé über. Eine Mischung von 0,5% eines in W. lösl. Phenol-Formaldehydharzes mit 2% Getreidebinder, 4% W. u. Quarzsand hatte Trockenfestigkeiten von 14–15 kg/cm². Höhere Bindergeh. machten die Mischung teurer als Leinöl-Kerne. Die Art des Mischens beeinflusst die Eigg. des Kernsandes u. der Kerne. Harzkerne zerfallen besser als Ölkern. Als Probemischung werden 18 kg Sand von 60 AFA-Körnung u. 91 g Harz 1 Min. gemischt, bis der Sand glänzt, 750 cm³ W. zugesetzt, nochmals $\frac{1}{2}$ Min. gemischt, 363 g Getreidemehl zugefügt, wieder 3 Min. gemischt, 54,5 cm³ Heizöl zugesetzt, 10 Sek. gemischt u. sofort entleert. Die Verss. ergaben: 1. Der Wassergeh. ist der wichtigste Faktor bzgl. Trockenfestigkeit u. Härte, wenn unterhalb 230° getrocknet wird. 2. Tongehh. um 2% verringern die Festigkeit beträchtlich, steigern jedoch die Festigkeit nach dem Guß. 3. Maximale Trockentemp. von 230° verhindert Schädigung durch zu langes Brennen. 4. Getreidebindergeh. über 2% erhöhen die Grün- u. Trockenfestigkeit, führen jedoch zum Kleben u. vermindern das Fließvermögen des Sandes. 5. Bis zu 2% Fe₂O₃ u. 5% Quarzmehl steigern die Trockenfestigkeit, jedoch auch die Festigkeit nach dem Guß. 6. $\frac{1}{2}$ % Holzmehl vermindert Trockenfestigkeit, Härte u. Festigkeit nach dem Guß. 7. Steigender p_H-Wert steigert die Festigkeit, größere Basizität fördert das Kleben. p_H-Werte von 6–7 ergaben gute Verarbeitung, Trockenfestigkeit u. Oberflächenhärte. Als endgültige Mischung wurden 40 Vol.-Teile trockener Quarzsand (AFA-Körnung 40), 10–12 Teile Stärkemehl 30Sek. vorgemischt u. mit 1 Teil fl. Phenolharz, einigen cm³ Heizöl u. 5 Teilen W. 1 Min. fertiggemischt. Die Kernherst. konnte wegen der kürzeren Trockenzeit auf das Doppelte gesteigert werden, was beträchtliche Auswirkungen auf die Gesamtfertigung hatte. Ein Zusatz von bis zu 20% Westonit-Formsand ist nach Auswaschen des Tonbinders möglich. Für geblasene Kerne hat sich ein Kernsand mit 2% Grün- u. Trockenbinder, $\frac{1}{2}$ % Getreidebinder u. $\frac{1}{2}$ % Harzbinder besser bewährt als jede Ölsandmischung. Das Harz muß bei Temp. um 20° kühl aufbewahrt werden; das älteste Harz ist zuerst zu verwenden. (Amer. Foundryman 14. Nr. 4. 40–49. Okt. 1948. Lynchburg, Va., Lynchburg Foundry Co.) KRÄMER. 6382

D. F. B. Tedds, *Präzisionsguß und seine Zukunft*. Vf. beschreibt die einzelnen Arbeitsgänge des Verf., seine Nachteile u. die Richtlinien für die Entw. neuer Verfahren. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 41. B 59–B 66. 1947–1948.)

KRÄMER. 6283

Robert H. Herrmann, *Präzisionsguß nach dem Wachsaußschmelzverfahren*. In detailierten Abb. der einzelnen Arbeitsgänge wird eine Übersicht über das Verf. der International Nickel Co. für Stahlguß gegeben. (Foundry 76. Nr. 9. 94–99. 188. 190. 193. 196. Sept. 1948.)

KRÄMER. 6382

S. E. Woods, *Die Reduktion von Eisenozyden als eine geregelte Diffusions-Reaktion*. (Discuss. Faraday Soc. 4. 184–93. 1948. Avon mouth, National Smelting Co., Ltd.)

HOCHSTEIN. 6390

L. M. Zylew, *Temperaturabhängiges Erweichen von Eisenerzen und Agglomeraten*. Der Unterschied in den Temp. des Erweichungsbeginns von Eisenerzen in natürlichem u. zum Teil reduziertem Zustand beträgt für Brauneisenstein 150–200°, für Roteisenstein 130–160°, für n. Agglomerate 120–160° u. für selbstgängige Agglomerate 100 bis 130°. Die Erniedrigung der Erweichungtemp. von teilweise reduzierten Erzen wird durch die Bldg. von Fe- u. Mn-Silicaten u. anderen chem. Verb. erklärt. Im Hochofenprozeß reagiert das sich bildende FeO mit SiO₂ der Erzgangart. Daher besitzen verhältnismäßig arme u. leichtreduzierbare Erze eine niedrigere Anfangstemp. der Erweichung als reiche Erze. Das Schmelzen leichtreduzierbarer Erze mit schwerschmelzender Gangart wird von der Bldg. dicker Schlacken begleitet, wodurch jedoch der gleichmäßige Hochofengang nicht beeinträchtigt wird. Das Schmelzen von schwerreduzierbaren Erzen mit leichtschmelzbarer Gangart liefert eine große Menge von Fe-haltiger

Schlacke u. erhöht den Brennstoffverbrauch. Die Ergebnisse der Temp.-Best. für die Erweichung der Roherze u. von zum Teil reduzierten Erzen in Abhängigkeit von ihrer mineralog. Zus. sind von größter Bedeutung für die richtige Beurteilung der Erze u. den günstigsten Hochofenbetrieb. Die mineralog. Erzzus. als Faktor für die Erniedrigung oder Erhöhung der Anfangstemp. der Schlackenbildg. bedingt wesentliche Veränderungen in der metallurg. Bewertung der Erze. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. USSR, Cl. Sci. techn.] 1948. 889—98. Juni. Baikow-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR. HOCHSTEIN. 6400

T. E. Brower und B. M. Larsen, *Einige Beziehungen zwischen den Veränderlichen, die den Schwefel im Roheisen beeinflussen*. Untersucht werden der chem. Verlauf der Entschwefelung im Hochofen in Abhängigkeit vom Basengrad der Schlacke, das Verhältnis vom S im Metall zum S in der Schlacke, der Einfl. des Feuchtigkeitsgeh. der Gebläseluft u. der Windtemp. sowie die Wrkg. des Mn-Geh. auf die Entschwefelung. Es wird festgestellt, daß für den Übergang des S vom Eisen in die Schlacke der Al_2O_3 -Geh. in der Schlacke einen zu vernachlässigenden Einfl. ausübt. Die Beziehung $(\text{Mole CaO}) + (\text{Mole MgO})$ genügt bei MgO-Geh. von 4—10% zu einer angenäherten

(Mole SiO_2)

Best. der Schlackenbasizität. Zu der Wrkg. vom [Si]-Geh. u. der Schlackenbasizität hat Mn im Eisen einen großen Einfl. sowohl auf [S] als auch auf das (S)/[S]-Verhältnis. Der Feuchtigkeitsgeh. des Windes hat einen direkten positiven Einfl. auf die Entschwefelung zusätzlich zu seiner indirekten negativen Wrkg. durch Erniedrigung der Hochofenzonentemperatur. Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 7. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2465. 1—13. Okt. 1948. Kearny, N. J., United States Steel Corp.) HOCHSTEIN. 6400

Sven H. Torreson, *Die Verwendung von Strukturdiagrammen in der Graugießerei*. Vf. behandelt Diagramme von MAURER, GREINER u. KLINGENSTEIN, UHLITZSCH-WEICHELT, OSANN-NORDBECK u. übernimmt die Schlußfolgerung von GIMMY, daß in allen Diagrammen der Einfl. des Si-Geh. überschätzt worden ist. Unters. ergaben, daß der Einfl. des Si durch die Formel des C-Äquivalents: $C\text{-Äquivalent} = \% C + \frac{1}{3} (\% Si + \% P)$ richtig wiedergegeben wird. Die Gießerei des Vf. ist dazu übergegangen, Zus. für verschied. Gußeisenklassen festzulegen, die nach obiger Formel ermittelt sind. Ein Gußstück wird je nach Beanspruchung in eine dieser Klassen (17, 20, 25, 30 [kg/mm²] beim Kupolofen, 20, 25, 30 beim Elektroofen) eingestuft. Zum Vgl. sind „30“ Kupolofen u. „30“ Elektroofen gegenübergestellt: 3,0—3,2 (3,1—3,3) (% C), 1,4—0,8 (1,6 bis 1,0) Si, $0,85 \pm 0,1$ Mn, $0,35 \pm 0,05$ P, unter 0,12 (unter 0,08) S. (Amer. Foundryman 14. Nr. 5. 40—47. Nov. 1948. Gothenburg, Schweden, Aktiebolaget Gotaverken.) KRÄMER. 6402

H. Laplanche, *Das Maurerdiagramm, seine Entwicklung und ein neues Strukturdiagramm für Gußeisen*. Nach Diskussion des MAURERschen Diagramms sowie späterer u. eines neuen Strukturdiagramms des Vf. stellt dieser fest, daß reine synthet. Fe-C-Si-Legierungen, die im Vakuum aus dem fl. Zustand abgekühlt wurden, immer eine beträchtliche Unterkühlung erleiden, so daß der Graphit stets punktförmig in einem ferrit. Grundgefüge abgeschieden wird, gleichgültig wie die chem. Zus. hinsichtlich Si- u. C-Geh. auch ist. Im allg. geben Fe-C-Si-Gußeisenarten nicht das Gefüge, was entsprechend dem Diagramm zu erwarten wäre, wenn sie während der Erstarrung unterkühlt wurden. Der Einfl. von S u. P auf die Abscheidung bzw. chem. Bindung von C wird erläutert. S wirkt dem Si entgegen, P bestimmt die Bldg. des eutekt. Systems Fe-Fe₃C-Fe₃P. Die eine Carbidbildg. begünstigenden Elemente S, Cr, Mo u. W verschieben die Grenzen der Strukturzonen in dem Diagramm nach rechts u. wirken wie Vergrößerung der Abkühlungsgeschwindigkeit. Die Graphitabscheidung in über- u. untereutekt. Gußeisen wird erläutert. Vgl. C. 1948. I. 1152. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 41. A 76—94. 1947—1948.) MEYER-WILDHAGEN. 6402

C. R. Tottle, *Das Fließen von Gußeisen bei Raum- und höheren Temperaturen im Hinblick auf den Abbau von Spannungen*. Nach Zwischenlegen von Distanzstücken an den Enden wurden Grauguß-Vierkantstäbe in der Mitte zusammengespannt. Langsam ansteigende Belastung zeigt, daß beim Biegeversuch größere bleibende Verformung auftritt, wenn die Belastung in Abständen von Wochen gesteigert wird. Stufenweise um 10% der Biegefestigkeit steigende Belastung mit vierwöchigen Pausen führte zur größten bleibenden Verformung. Diese zeigte ein Eisen mit 3(% C), 1,5 Si, 0,72 Mn, 0,35 Cu, 0,22 Ni, 0,55 Mo, 24,5 kg/mm² Zugfestigkeit. Bei Steigerung der Temp. erhöhen sich Geschwindigkeit u. Maß der plast. Verformung, wobei die Zunahmen mit Zus. u. Glühzeit variieren. Cr u. Mo setzen das Fließen bei höheren Temp. herab, die Zeit übt nur einen untergeordneten Einfl. aus. Bei Anwendung auf das Spannungs-

freiglühen ergeben sich für hochwertigen Guß notwendige Temp. von 450–550°, für legierten Guß 550–600°, wobei 65–70% der Spannungen abgebaut werden. Bei Temp. oberhalb 650° tritt Beeinträchtigung des Gefüges, speziell bei Mo-legiertem Eisen auf. Schrifttum, Diskussion. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 41. A 67–75. 1947–1948. Newcastle-on-Tyne, Univ. of Durham.) KRÄMER. 6402

N. N. Rubzow, *Ein neues Verfahren der Herstellung von hochwertigem grauem Gußeisen. Perlitgußeisen* ohne Ferrit wird durch Zusatz von gefrischtem Roheisen zur Gattierung hergestellt nach dem Verf. der Gewinnung eines fl., von Graphitschuppen freien Gußeisens aus dem Kupolofen. In den Kupolofen setzt man 10–15% Ferrosilicium aus dem Hochofen ein. Der Perlitguß enthält ca. 3,42% C u. 2,65% Si u. besitzt hohe mechan. Festigkeitseigenschaften. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 28. Nr. 12. 42–44. Dez. 1948.) HOCHSTEIN. 6402

R. G. McElwee, *Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Festigkeitseigenschaften bei Grauguß*. Vf. stellt aus Werten vieler Gießereien ein Diagramm auf, aus welchem für eine Brinellhärte von 200 der einem bestimmten C-Geh. zugeordnete Si-Geh. abgelesen werden kann. Ein Zusatzdiagramm dient zur Ermittlung der Korrekturwerte, wenn andere Härten gefordert sind. Es wird auf den Vorteil höher gekohlten Eisens in den Fällen hingewiesen, wo es sich um Guß handelt, der unbedingt dicht sein muß, u. wo durch stabilisierende Impfstoffe eine Steigerung der Festigkeitseig. ohne Gefahr weißer Kanteneinstrahlungen erreicht werden soll. (Amer. Foundryman 14. Nr. 2. 46–49. Aug. 1948.) KRÄMER. 6402

Gabriel Joly, *Die Entschwefelung des Gußeisens*. In 500-kg-Pfannen setzt man 0,5–1% Na_2CO_3 zu, wenn der Boden der Pfanne 10 cm hoch bedeckt ist, wartet 5 bis 6 Min. von Beginn des Abstichs ab u. setzt 50–75% (der Na_2CO_3 -Menge) Kalkstein zu. Sind mehrere Abstiche zur Füllung der Pfanne notwendig, läßt man die folgenden Abstiche durch die Schlacke laufen. Sind die Pfannen kleiner als 500 kg, darf man nicht so lange warten u. setzt zur Vermeidung von Temp.-Verlusten Kalkstein der Mischung zu. 10 kg Na_2CO_3 u. 7 kg gemahlener Kalkstein/t Gußeisen wird auf den Boden der Pfanne gegeben. 60% Kalkstein sollen durch ein 0,25 mm Sieb, 95% durch ein 1 mm-Sieb gehen. Vgl. beider Verff. ergab, daß die Entschwefelung weniger gut, jedoch meist ausreichend ist, Zeit eingespart wird, da sofort die Na_2CO_3 -Schlacke abgezogen werden kann, Badbewegung u. Entgasung geringer sind u. die Auskleidung der Pfanne weniger angegriffen wird. Die Entschwefelung ist abhängig von der Menge des Na_2CO_3 -Zusatzes; sie beträgt 15% für 0,25% Na_2CO_3 , 40% für 0,5% u. 60% für 1%. Der Grad der Entschwefelung hängt von der Zeit ab; 5 Min. sind für einen vollständigen Ablauf der Rk. notwendig u. hinreichend. Die Graphitverteilung wird einheitlicher, die Lamellen sind zahlreicher u. feiner. (Fonderie 1948. 1098–99. März 1948.) KRÄMER. 6402

W. C. Newell, A. J. Langner und J. W. Parsons, *Neue Methoden zur Pfannenentschwefelung von Gußeisen*. Inhaltsgleich mit der C. 1949. I. 1291 referierten Arbeit. (Proc. Inst. Brit. Foundrymen 41. A 166–72. 1947–1948. British Iron and Steel Res. Assoc.) HABEL. 6402

Gabriel Joly, *Herstellung eines leicht bearbeitbaren Gußeisens*. Für leicht bearbeitbares Gußeisen wird als Gattierung 3,35(%) C, 2,7 Si, 0,78 Mn, 1,0 P angegeben, so daß sich eine Analyse des Rinneneisens ergibt mit: 3,3–3,4(%) C, 2,3–2,4 Si, 0,6–0,65 Mn u. 1 P. Der Satz besteht zu 50% aus Roheisen, Mn u. Si werden in brikettierter Form eingebracht. Das Ausgangskoksbedt einschließlich erstem Satz wird auf 1,4 m oberhalb Düsenebene eingestellt. Bei offenem Stiehloch wird nach Füllen des Ofens durch ein Loch von 10–12 cm Durchmesser, welches später wieder verschlossen wird, zunächst von unten das gesamte Koksbedt 6 Min. heißgeblasen, dann wird auf die Düsen umgestellt u. das Schmelzen begonnen. Nach diesem Verf. war das erste Eisen schon heiß; auch im weiteren Schmelzverlauf lagen die Temp. des Rinneneisens hoch, u. dieses hatte gute Laufeigenschaften. Die Satzkoksmenge betrug 12%, die Windmenge ist nicht genannt. Die Brinellhärte lag um 220. (Fonderie 1948. 1389–91. Nov.) KRÄMER. 6402

H. R. Cowles, *Beschreibung einer elektrisch beheizten Temperanlage*. Die aus 6 Doppelöfen mit je 16 t Fassungsvermögen bestehende elektr. beheizte Temperanlage ist geeignet für Gußstücke von 200 g bis 150 kg u. Wandstärken von 12–65 mm. (Amer. Foundryman 14. Nr. 3. 50–53. Sept. 1948. Ashtabula, O., Lake City, Malleable Inc.) KRÄMER. 6406

H. A. Schwartz und W. K. Bock, *Einfluß von Legierungselementen auf die Zugfestigkeit von Temperguß*. Alle Legierungselemente härten die Grundmasse von Temperguß. Si erhöht wahrscheinlich die Verästelung des Graphits derartig, daß die verfestigende Wrkg. auf die Grundmasse nicht in Erscheinung tritt. Die Wrkg. eines Prozentes eines

Legierungselementes nimmt mit steigendem Zusatz ab. Die Gesamtwirkg. aller Legierungselemente kann durch entsprechenden Zusatz eines Legierungselementes erreicht werden. Für diese Umrechnung kann 1(%) Cr gleich 1 Si gesetzt werden, 1 P entspricht 6,5 Si u. 1 Mn etwa 0,5 Si. (Amer. Foundryman 13. Nr. 4. 130—33. April 1948. National Malleable and Steel Castings Co.) KRÄMER. 6406

Jean Lainé, *Einfluß des Chroms auf das Glühen von Schwarzkerntemperguß*. Zusammenfassender Bericht über das Schrifttum. (Fonderie 1948. 1051—61. Febr. 1948.) KRÄMER. 6406

A. Preece und K. J. Irvine, *Die Schalenbildung auf Weißkerntemperguß*. Die Tiefe der Schalenbildung an zwei Gußeisensorten mit 3,23(%) C, 0,73 Si, 0,22 Mn, 0,054 P, 0,164 u. 0,374 S sowie mit 3,25 C, 0,46 Si, 0,15 Mn, 0,061 P u. 0,247 S wurde bei 100std. Glühen bei 1000° in einem CO—CO₂-Gemisch mit 0,1—0,3% SO₂ bestimmt u. hierbei festgestellt, daß die Hauptursache für die Schalenbildung die Anwesenheit von S u. ein hoher CO-Geh. im Tempergas ist. Das Oxydnetzwerk, welches mit der Schalenbildung zusammen auftritt, wird durch eine bevorzugte Oxydation des Si im Metall verursacht, ist aber keine wesentliche Begleiterscheinung der Schalenbildung, da es fehlt, wenn Gußeisen mit niedrigem Si-Geh. in ähnlicher Weise behandelt wird. In einer genügend reduzierenden Atmosphäre findet eine Absorption u. Diffusion des S statt, wobei ein zusammenhängendes Band von Eisensulfid unter der Eisenoberfläche gebildet wird. Die Tiefe dieses Bandes steht in direkter Abhängigkeit von der Oberflächenentkohlung, u. Diffusion findet nicht statt, bis die Entkohlung eine gewisse Ausdehnung angenommen hat. Die Zus. des Eisens ist nur insoweit wichtig, als sie die Geschwindigkeit der Entkohlung bestimmt. (J. Iron Steel Inst. 158. 3—8. Jan. 1948. Leeds, Univ.) HOCHSTEIN. 6406

J. S. Bowden, *Schalenbildung auf Weißkerntemperguß*. Unters. über den Einfl. der Tempererz-Zus. auf die Schalenbildung von Weißkerntemperguß ergeben, daß die Schalenbildung durch eine bevorzugte Oxydation des Si unter Bildung von Fayalit im Metall verursacht wird, wenn das CO/CO₂-Verhältnis in der Glühfrisch-Atmosphäre abnormal hoch ist. Schalenbildung kann auch durch eine Glühbehandlung in einem S-haltigen Tempererz entstehen, u. es wurde gezeigt, daß beim Glühen in einer aus CO + 0,3% SO₂ bestehenden Atmosphäre diese Schalen erzeugt wurden. Schalenbildung kann auch auf einem Si-Mn-Stahl erzeugt werden. (J. Iron Steel Inst. 158. 9—14. Jan. 1948. Greenford, Tin Res. Inst.) HOCHSTEIN. 6406

G. R. Webster und A. E. Probst, *Schalenbildung auf Weißkerntemperguß*. An Stufenproben aus sechs verschied. Gußsorten mit 3,2(%) C, 0,7 Si, 0,2 Mn, 0,05 P u. 0,16 bis 0,37 S wurde die Dicke der beim Tempern gebildeten Schale in Abhängigkeit von der Zus. der verwendeten Tempermasse bestimmt u. hierbei gezeigt, daß ein hoher S-Geh. im Tempererz die Schalenbildung verursacht. (J. Iron Steel Inst. 158. 15—19. Jan. 1948. Bedford, Britannia Iron and Steel Works, Ltd.) HOCHSTEIN. 6406

J. Bernstein, *Versuche der British Cast Iron Research Association über die Schalenbildung auf Weißkerntemperguß*. Untersucht wird die Zus. der Schalen in verschied. Tiefen von der Oberfläche aus, u. es wird der Einfl. des S-Geh. des Tempererzes u. der Glühgase sowie der Temp. ermittelt. Es wird nachgewiesen, daß die Hauptursache für die Schalenbildung die Durchdringung des S aus dem Tempererz oder aus den S-haltigen Gasen in der Glühatmosfera ist. Die Tiefe der Schalen hängt von dem Mn/S-Verhältnis im Gußeisen, der entkohlenden Wirkg. des Glühmittels, dem wirksamen S-Geh. des Erzes, dem ursprünglichen C-Geh. des Gußeisens, dem Si-Geh. des Gußeisens, der Temperzeit u. der Glühtemp. ab. Es wird gezeigt, daß die Schalenbildung eine komplexe Erscheinung aus Entkohlung, Schwefelung u. Eindringen von O₂ ist. Eine Entschwefelung kann ebenfalls auftreten. (J. Iron Steel Inst. 158. 20—36. Jan. 1948.) HOCHSTEIN. 6406

A. G. Robiette, *Die Verwendung von Sauerstoff bei der Stahlherstellung*. Bei der Stahlherst. kann O₂ gebraucht werden zur Verbesserung der Verbrennungsbedingungen im Siemens-Martinofen, zur Verbesserung des Frischgrades u. der Geschwindigkeit, zur Sauerstoffanreicherung des Blaswindes bei Konvertieren u. zur Umwandlung von Roh-eisen in Stahl durch ein Blasverfahren. Es wurde gefunden, daß O₂ bei seiner Verwendung mit Öl als Heizmaterial die Flammentemp. im Siemens-Martinofen beträchtlich erhöht u. dadurch die Schmelzzeiten verkürzt. Die Produktionsgeschwindigkeit von Martinöfen wird hierbei um 19—25% erhöht. Es hat sich beim Frischen des Stahls in Martin- u. Elektroöfen als vorteilhaft erwiesen, den O₂ nicht durch 1 oder 2 Rohre in das Stahlbad einzublasen, sondern hierbei O₂ in 8—10 Strahlen von hoher Geschwindigkeit einzuführen. Bes. beim Frischen von nichtrostendem Stahl erwies sich die Ver-

wendung von O_2 als sehr geeignet, da hierbei Stahlschmelzen mit bis zu 0,03% C erzeugt werden konnten, gleichgültig ob mit Schrotteinsatz oder mit einem Einsatz aus hochgekohltem Ferrochrom gearbeitet wurde. Es erwies sich als möglich, Roheisen durch ein Blasverf. mit 90% reinem O_2 zu Stahl zu machen unter gleichzeitigem Schmelzen eines beträchtlichen Anteils an Schrott. Auch kann hierbei Roheisen von beliebiger Zus. behandelt werden unabhängig von seinem Geh. an wärmeerzeugenden Elementen. Lediglich erforderlich ist hierbei, daß die Ofenzustellung in Anpassung an den P- u. S-Geh. im Roheisen ausgewählt werden muß. Es erwies sich bei diesem Verf. als möglich, Stahl mit außerordentlich geringem Geh. an P u. S zu erzeugen. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 8. 81—84. Juni 1948.) HOCHSTEIN. 6408

E. C. Pigott, *Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff in Eisenlegierungen und Stählen*. Überblick über die Eigg. von H_2 , N_2 , O_2 u. die Bestimmungsmethoden. (Metallurgia [Manchester] 37. Nr. 217. 23—27. Nov. 1947. Nr. 219. 129—32. Jan. Nr. 220 181—84. Febr. Nr. 221. 263—66. März. Nr. 223. 6—12. Mai 1948.) K. STEIN. 6408

Clarence E. Sims, George A. Moore und Donald W. Williams, *Eine quantitative Experimentaluntersuchung über die Wasserstoff- und Stickstoffgehalte von Stahl bei der Erschmelzung*. Es werden die Änderungen der C-, N_2 - u. H_2 -Gehh. von Beginn der Erschmelzung im Ofen bis nach dem Abguß in der Pfanne von 17 Schmelzen im sauren u. bas. Lichtbogenofen u. Siemens-Martin-Ofen aus unlegierten u. Mn-Mo- bzw. Mn-Ti-Stählen mitgeteilt. Dabei wird der Einfl. der Luftfeuchtigkeit, des Kochens u. der Pfannenbeschaffenheit auf den H_2 -Geh. der Stähle ermittelt. Bei der Unters. werden die H_2 -Gehh. in „relativem Vol.“ (RV) angegeben, wobei 1 RV eine bei 0° u. n. Atmosphärendruck gemessene H_2 -Menge ist, die den gleichen Raum einnimmt wie die H_2 -Menge, die in porenfreiem Stahl analyt. bestimmt wird. H_2 bis zu einem Betrage von 0,3 RV oder mehr ist n. in Stählen nach Abguß in der Pfanne vorhanden, u. ein genügend hoher Anteil dieses H_2 verbleibt in den Probestäben u. Gußstücken, um eine bedeutende Verringerung ihrer Zähigkeit zu verursachen. Diese H_2 -Menge kann während der Stahlerzeugung durch starkes Kochen verringert werden. Hierfür zeigen sich bes. die sauren Öfen geeignet. Ferner ist es erforderlich, die Zeit wesentlich zu verkürzen, die der Stahl in einem inaktiven Zustand nach dem Kochen im Ofen verbringt. Die Pfannenauskleidung muß durch u. durch trocken sein. Ein Trocknen u. Vorwärmen des Ofens u. der Pfannenzusätze gibt in gewissen Fällen ebenfalls eine gute Wrkg. für die Verringerung des H_2 -Geh. im Stahl u. eine Verbesserung seiner Zähigkeit. Schriftumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 2. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2347. 1—19. Febr. 1948. Columbus, O., Battelle Memorial Inst.; Univ. of Pennsylvania.) HOCHSTEIN. 6408

Richard Saxton, *Kaltverformung von Kohlenstoffstählen*. Besprochen werden das Beizen, die Kaltverformung, bes. das Ziehen u. die Verformungseigg. von C-Stählen. Die in England übliche Torsionsprobe zur Prüfung von Förderseildrähten wird auf dem Kontinent als zu weitgehend abgelehnt u. durch die Hinundherbiegeprobe ersetzt. (Metallurgia [Manchester] 37. 293—94. April 1948.) K. STEIN. 6408

L. R. Jackson, K. F. Smith und W. P. Lankford, *Plastisches Fließen in anisotropem Stahlblech*. An ca. 0,9 mm dicken, kaltgewalzten u. geglühten Blechen aus beruhigtem u. unberuhigtem Stahl sowie aus einem mit Cr, Si, Cu u. Ni legierten Stahl wurde nachgewiesen, daß die Art der in den Blechen vorgefundenen Anisotropie eine orthotrope Symmetrie hat. Die Methoden zur Berechnung dieser Symmetrie in Ausdrücken der beiden Parameter K_{yz} u. K_{xz} wurden entwickelt. Diese beiden Parameter werden aus den Zugversuchswerten erhalten. Es wird gezeigt, daß dort, wo diese beiden Parameter gebraucht werden, das plast. Fließen der Materialien unter einfachem Zug u. zweiachsigem Zug mit der Annahme übereinstimmt, daß das Fließen prim. durch die Scherbeanspruchungs-Energie beherrscht wird. Schriftumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 5. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2440. 1—15. Aug. 1948. Columbus, O., Battelle Memorial Inst., u. Pittsburgh, Pa., Carnegie-Illinois Steel Corp.) HOCHSTEIN. 6408

Clarence E. Sims, George A. Moore und Donald W. Williams, *Der Einfluß von Wasserstoff auf die Zähigkeit von Stahlguß*. Es wird die Wrkg. des H_2 -Geh. auf die Bruchdehnung, Einschnürung u. Zugfestigkeit von 15 Baustählen, die vorwiegend aus Laborschmelzen herrührten, untersucht. Hierbei wird auch der Einfl. des N_2 -Geh., der Desoxydation u. einer Alterung bei Temp. bis 370° auf die Zähigkeit der Stähle ermittelt. Die Unters. zeigen, daß H_2 die Fähigkeit besitzt, einen anomalen Zähigkeitsabfall hervorzurufen, u. das einzige Element ist, dessen Konz. durch Alterung verändert wird u. daher prim. diese besondere Art von Zähigkeitsabfall verursacht. Der Abfall kann von

einer Abnahme der Zugfestigkeit begleitet sein. Die direkte Versprödung durch H_2 wird begleitet von Änderungen im Gefüge oder in der Spannungsverteilung. Ein H_2 -Geh. von 0,10–0,4% genügt, um die Zähigkeit auf einen Wert von 15–30% derjenigen eines H_2 -freien Stahls zu verringern. Der anomale Zähigkeitsabfall kann durch eine genügend lange Alterungsbehandlung bei mäßigen Temp. beseitigt werden. Schriftumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 7. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2454. 1–26. Okt. 1948. Columbus, O., Battelle Memorial Inst.)

HOCHSTEIN. 6408

P. Walker, Oberflächenfehler an Gußblöcken durch Überwallung. Beschreibung der durch Überwallung auf Stahlblöcken auftretenden Oberflächenfehler, deren Hauptursachen in der Berührung der desoxydierenden Schlacke mit der Blockoberfläche während der Erstarrung u. in der Bespritzung der Kokillenwand beim Abguß liegen. Die Auswrkkg. der Fehler werden durch Querschliffe gezeigt. — Diskussion. (J. Iron Steel Inst. 158. 96–98. Jan. 160. 139–43. Okt. 1948. Cargo Fleet Iron Co., Ltd.)

HOCHSTEIN. 6408

L. Reeve, Blockoberflächenfehler bei Baustählen. Es werden die Ursachen von Blockoberflächenfehlern bei Baustählen erörtert u. die Überwachungsmaßnahmen zu ihrer Vermeidung in zwei Hauptgruppen unterteilt, nämlich 1. die Maßnahmen im Ofen u. die mit der Stahlerzeugungsschemie verbundenen u. 2. die Maßnahmen außerhalb des Ofens u. die mit der Temp. u. Gießbedingungen verknüpften. Von den chem. Einfl. wird die Wrkg. von S, C, Mn, O_2 u. H_2 erörtert. Der Einfl. der Temp. u. der Gießbedingungen wird vom Standpunkt ihres Einfl. auf die Wachstumsgeschwindigkeit der Blockaußenhaut während u. sofort nach dem Gießen untersucht. Die allg. Diskussion wird durch Ergebnisse von ins Einzelne gehenden statist. Analysen der Fehlerursachen im Stahl erläutert, u. es wird gezeigt, daß die geringsten Fehler bei Stählen mit niedrigem S-Geh. u. solchen, die bei einer mittleren Temp. vergossen wurden, auftreten. Schriftumsangaben. (J. Iron Steel Inst. 160. 169–76. Okt. 1948. Senorthorpe, Appleby-Frodingham Steel Co.)

HOCHSTEIN. 6408

G. Volkert, Erzeugung von Ferrolegierungen in Deutschland. Überblick über die Erzeugungsgrundlagen u. die Schwierigkeiten in Deutschland. In einer Tabelle werden von den wichtigsten Ferrolegierungen FeCr, FeMn, FeMo, FeSi, FeV u. FeW angegeben die handelsübliche Zus., der Rohstoff (Erz), die Herkunft des Erzes u. die Wrkg. auf den Stahl sowie die Verwendung des legierten Stahles. Vgl. C. 1948. II. 765. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 341–42. Dez. 1948. Söllingen, Kr. Karlsruhe.)

HABEL. 6418

Erich Gebhardt und Irmgard Schmidt, Reaktionen von Zink-Aluminium-Schmelzen mit festem Eisen. Zur Feststellung des Auflösungsvermögens von Armco-Eisen in Schmelzen aus Zn–Al- u. Zn–Al–Cu-Legierungen wurden zylindr. Fe-Körper in die Schmelzen getaucht u. die Reaktionsschichten mechan. entfernt. Aus den Gewichtsverlusten zeigte sich, daß der Al-Geh. den Angriff der Legierung steigert. Die Höchstwerte liegen im Bereich von 50–80% Al. In Cu-haltigen Schmelzen war die Fe-Aufnahme etwas geringer. Es konnten 3 verschied. Angriffsarten festgestellt werden, die sich jeweils auf einen bestimmten Konzentrationsbereich der Schmelze beziehen. Die gravimetr. Befunde stehen mit der makroskop. u. mkr. Unters. in gutem Einklang. Bei der in mittleren Konzentrationsbereichen auftretenden Angriffsart mit bes. hohen Fe-Verlusten wurde beobachtet, daß die Wachstumsschichten aus einer sehr lockeren Kristallart bestehen, welche die Bldg. freier Grenzflächen zwischen Fe-Probe u. Schmelze zuläßt. Die entsprechenden Gewichtsverlust-Zeit-Kurven sind dabei annähernd linear, während sie bei den Wachstumsschichten aus dichteren Kristallarten parabol. sind. (Z. Metallkunde 39. 321–25. Nov. 1948. Stuttgart, KWI für Metallforschung.)

GEISSLER. 6426

P. G. Forrester und L. T. Greenfield, Versuche über die Adhäsion von Zinn-Lagerlegierungen. Mit Hilfe mikroskop. u. mechan. Methoden wurden Art u. Eigg. der Verb. zwischen Sn-reichen Legierungen u. verschied. Grundmaterial untersucht, wobei dem Einfl. von intermetall. Verb. bes. Beachtung geschenkt wurde. Mit weichem Stahl bildet sich eine Zwischenschicht von FeSn, die jedoch nicht dick genug ist, um die Verb. zu verspröden, wenn nicht Zeitdauer u. Temp. beim Verzinnen zu hoch sind. Versprödung der Verb. durch das vom Weißmetall abgeschiedene Cu_3Sn_2 kann weitgehend durch Schleuderguß vermieden werden. Geringe Gehh. an Ni u. Cr haben keinen bedeutenden Einfl. auf die Festigkeit der Verbindung. Verb. mit geringer Festigkeit können auf Gußeisen nach Behandlung in Salzbädern erreicht werden. Die mit Sn-Bronze, Phosphor-Bronze oder gun metal (Geschützbronze) erhaltenen Verb. haben die gleichen Festigkeitswerte unter ruhender Belastung wie die mit Stahl erhaltenen

Es wird an Hand von Ergebnissen gezeigt, daß die Ggw. von Cu_3Sn_5 die Verb. etwas spröde macht, was durch Erniedrigung von Zeitdauer u. Temp. beim Verzinnen vorringert werden kann. (J. Inst. Metals 74. 525—36. Juli 1948. Greenford, Tin Res. Inst.) Gox. 6428

A. Götte, *Selective Flotation der Blei-Zink-Kupfererze von Tsumeb durch kombinierte Cyan-Bichromat-Trennung*. Nach einem Überblick über die Verff. zur selektiven Schwimmaufbereitung von Pb-Zn-Erzen wird über ein im Aufbereitungslabor. der DEUTSCHEN GOLD- UND SILBERSCHNEIDANSTALT entwickeltes Verf. berichtet, nach dem man unter Anwendung der umgekehrten Flotationsfolge mit Bichromat als Bleidrücker flotierte. (Arch. Metallkunde 2. 185—87. 1948.) GEISSLER. 6430

C. L. Bulow, *Literaturübersicht über Kupfer und Kupferlegierungen*. Es wird über neuere Arbeiten berichtet, die sich mit den physikal. Eig. (mechan. Eig., Festigkeit, Kriechverh., Verh. bei niedrigen Temp., Leitfähigkeit, Wärmeausdehnung, Ermüdungsfestigkeit, Grad der Aufmagnetisierung), den Verbindungsarbeiten (Löten, Schweißen) u. dem Korrosionsverh. befassen, wobei die Arbeiten über das letzte Gebiet einen bes. breiten Raum einnehmen. Hervorgehoben wird auch das Verh. von Al-Bronzen. (Ind. Engng. Chem. 40. 1785—88. Okt. 1948. Bridgeport, Conn., Brass Co.)

GEISSLER. 6432

E. A. Peretti, *Eine Analyse des Blasverfahrens von Kupferstein*. Es wird ein krit. Überblick über die Windfrischrkk. von Kupferstein vom metallurg. Standpunkt aus gegeben u. dabei gezeigt, daß gegenwärtig wenig über die physikal. Chemie dieses Vorganges bekannt ist. So ist z. B. unsicher, ob die Rk. unmittelbar zur Bldg. von Cu gemäß der Gleichung verläuft: $\text{Cu}_2\text{S}(l) + \text{O}_2(g) = 2\text{Cu}(l) + \text{SO}_2(g)$ oder ob diese Rk. in zwei Stufen vor sich geht gemäß den Gleichungen: $\text{Cu}_2\text{S}(l) + 1\frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{Cu}_2\text{O}(l) + \text{SO}_2(g)$ u. $\text{Cu}_2\text{S}(l) + 2\text{Cu}_2\text{O}(l) = 6\text{Cu}(l) + \text{SO}_2(g)$. Durch Zeichnungen wird das Verständnis einiger physikal. Bedingungen des Kupfersteinblasens während der beiden Blasperioden (Rohkupferldg. u. Bodenblasen) erleichtert. Es wird versucht, die Gründe für das Versagen des Bodenblasens klarzulegen. (Discuss. Faraday Soc. 4. 179—84. 1948. Notre Dame, Ind., Univ.) HOCHSTEIN. 6432

Otto Heusler, *Über eine thermische Anomalie der technischen Widerstandslegierung „Isabellin“*. Die von CHEVENARD in den α -Cu-Al-Legierungen entdeckte therm. Anomalie wurde auch in der α -Cu-Mn-Al-Legierung „Isabellin“ mit 83% Cu, 12 Mn, 3 Al u. geringen Beimengungen aus Fe, Si u. P festgestellt. Es zeigte sich, daß die Erscheinung mit einer starken Temp.-Hysterese der physikal. Eig., bes. des elektr. Widerstands u. des Vol., verbunden ist. Da Änderungen in Gefüge u. Struktur nicht beobachtet werden konnten, wird angenommen, daß es sich um eine in homogener Phase verlaufende Umwandlung handelt. (Z. Metallkunde 39. 326—33. Nov. 1948.)

GEISSLER. 6432

Walter R. Hibbard jr., Fred D. Rosi, Howard T. Clark jr. und Robert I. O'Herron, *Der Aufbau und die Eigenschaften von kupferreichen Kupfer-Chrom- und Kupfer-Nickel-Chrom-Legierungen*. Es wurde gefunden, daß die Soliduslinie von Cr in Cu ähnlich derjenigen ist, wie sie von ALEXANDER ermittelt wurde, mit einer größten Löslichkeit zwischen 0,61 u. 0,75% Cr bei der eutekt. Temp. von ca. $1070^\circ \pm 2^\circ$. Die eutekt. Zuss. scheint mehr als 1,33% Cr zu enthalten. Im tern. Cu-Ni-Cr-Syst. mit ca. 10% Ni liegt die eutekt. Temp. bei ca. 1080° . In tern. Legierungen mit 20 u. 30% Ni wird die eutekt. Temp. bis auf 1105° bzw. über 1120° gemäß den entsprechenden Änderungen in der Löslichkeitskurve erhöht. Die bin. Cu-Cr-Legierungen, die einer Ausscheidungshärtungsbehandlung, einem Kaltwalzen u. einer Alterungsbehandlung unterworfen worden waren, erreichten etwa die gleichen oder größere Härtewerte als die tern. Cu-Ni-Cr-Legierungen. In gleicher Weise hat der Zusatz von Cr zu Cu eine größere Wrkg. bzgl. der Erhöhung der Erweichungstemp., die durch eine Lösungs-Wärmebehandlung, Kaltwalzen u. Ausglühen bestimmt wird, als der Zusatz von Cr zu Cu-Ni-Legierungen mit 10, 20 u. 30% Ni. (Metals Technol. 15. Nr. 2. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2317. 1—12. Febr. 1948. New Haven, Conn., Yale Univ.; Bridgeport, Conn., Remington Arms Co.; Indian Orchard, Mass., Chapman Valve Mfg. Co.)

HOCHSTEIN. 6432

J. W. Lennox und G. Brewer, *Poröse Bronzelager*. Vf. beschreibt die Herst. von porösen Lagern aus Metallpulver, z. B. Bronzelagern mit 88,75% Cu, 10 Sn u. 1,25 C. Die einzelnen Operationen sind: Pulverprüfung (Oxydgeh.), Mischung, automat. oder hydraul. Pressen, Sintern meist in kontinuierlichen Öfen mit kontrollierter Atmosphäre u. Temp., Eintränken von 60—70° heißem Öl im Vakuum u. Nachpressen. (Metal Ind. [London] 73. 429—31. 26/11. 1948.)

HILGERS. 6432

Clyde L. Frear, *Die Wirkung von Gasen in Zinnbronze*. Behandelt werden die Zusammenhänge zwischen dendrit. Kristallisation u. der Ausscheidung von Gasen u. die

Gase, die im Verlauf des Schmelz- u. Gießvorgangs gelöst werden können, im einzelnen die Wrkg. des H_2 , Rkk. mit C, Verwendung sauberer Einsätze, Rkk. mit Verbrennungsprodd. u. Wrkg. des O_2 . Ferner werden erörtert die Erkennung oxydierender bzw. reduzierender Flammen, die Wrkg. oxydierender Zusätze auf die Schmelze, die Benutzung von Holzkohle, die Wrkg. des Abstehenlassens, die Notwendigkeit einer Desoxydation nach der Oxydationsbehandlung u. die Rkk. zwischen gießfertiger Schmelze, Pfannen u. Formstoffen. Es werden zur Vermeidung von Porosität angegeben: Einsatz von öl- u. farbstofffreien Materialien, Schmelzen in H_2O -freier, oxydierender Flamme, keine hohe Überhitzung über den F., gründliches Desoxydieren durch Eintauchen des Zusatzes bis zum Tiegelboden, sofortiges Gießen. Schrifttum. (Foundry 76. Nr. 11. 70—71, 142—46. Nov. 1948. Nr. 12. 96. 158—62. Dez. 1948. Washington, Bureau of Ships, US Navy.) KRÄMER. 6432

N. N. Prochorow und P. M. Ljubalin, *Zur Frage der Festigkeit von Metallen im Schweißprozeß*. Die Verformungsfähigkeit von Stählen der Perlitklasse fällt bei Temp.-Bedingungen, die den Schweißbedingungen nahe kommen, in die beiden Temp.-Gebiete von 1000—1400° u. von 25—200°. Man unterscheidet daher beim Schweißen zwischen Warm- u. Kaltrissen. Austenit-Stahl mit 0,16(%) C, 0,55 Mn, 18,7 Cr u. 8,4 Ni behält seine Verformungsfähigkeit während seiner ganzen Abkühlung u. besitzt daher nach dem Schweißen keine Kaltrisse. Die Verformungsfähigkeit der Stähle der Perlitklasse ist im Verlauf der Abkühlung um so niedriger, je höher die Temp. der vorausgegangenen Erwärmung war. Daher tritt die Ribldg. bes. in den Nachbarzonen zur Schweißnaht auf. (Автоматическое Делю [Autogene Ind.] 1948. Nr. 11. 16—18. Nov.) HOCHSTEIN. 6506

A. B. Sowter, *Kaltschweißen von Metallen*. Behandelt wird das von der GENERAL ELECTRIC Co. entwickelte Verf., nach dem verschied. Nicht-Eisen-Metalle, in der Praxis vornehmlich Al u. Cu., durch Anwendung örtlich hoher Drücke bei Raumtemp. verschweißt werden können. Die Oberfläche der zu verschweißenden Teile, die vollkommen oxyd- u. schmutzfrei sein muß, wird durch rotierende Stahlbürsten gereinigt. Das Schweißen muß dann möglichst bald vorgenommen werden, damit sich keine neue Oxydschicht bilden kann, jedoch ist auch bei Al eine Zwischenzeit von einigen Stdn. zulässig. Der erforderliche Preßdruck ist bei Al 24—36000 psi (17—25 kg/mm²), bei Cu 2 bis 4mal so hoch. Der Betrag, um den die zu verschweißenden Teile an den Schweißstellen verquetscht werden müssen, ist von der Metallart abhängig. Er schwankt zwischen 14% bei Cu u. 40% bei Reinst-Al. Für die Preßstempel wird unlegierter weicher Stahl oder ungehärteter Cr-Mn-Werkzeugstahl verwendet, weil diese Stahlsorten nicht zum Ansetzen neigen. W- u. Mo-legierte Stähle werden für ungeeignet gehalten. Bemerkenswert ist die maschinelle Herst. kaltgeschweißter Rohre. (Materials and Methods 28. Nr. 5. 60—63. Nov. 1948. General Electric Co., England.) KREITZ. 6506

H. B. Gilson, *Hartlöten oder Schweißen bei Instandsetzungen an Gußeisen?* Hartlöten erfordert Vorwärmen auf 600—700° F (318—385° C), Schmelzschweißen mit Gußeisen-Schweißstäben auf 1000—1200° F (540—650° C). Ersteres wird bei Temperguß, letzteres, wenn überhaupt eine Instandsetzung möglich ist, für Hartguß empfohlen, während bei gebrochenen Graugußteilen beide Verff. anwendbar sind. Entscheidend sind im letzteren Falle meist die Möglichkeiten der Vorwärmung. (Materials and Methods 28. Nr. 3. 74—76. Sept. 1948.) KREITZ. 6506

N. N. Rykalin, *Die Wirksamkeit des Durchschweißverfahrens von Metall beim elektrischen Lichtbogenschweißen*. Theoret. ermittelt wird der therm. Wirkungsgrad (Wärmeverbrauch beim Durchschweißverf./gesamte Wärmeentwicklung im Schweißlichtbogen) beim elektr. Lichtbogenschweißen von Stahl in Abhängigkeit von verschied. Schweißnahtausführungen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 131—34. 11/11. 1948. Sektion für Bearbeitung wiss. Probleme der Elektroschweißung u. Elektrowärme der Akad. d. Wiss. der UdSSR.) HOCHSTEIN. 6506

R. W. Edwards, *Der hochlegierte Mangan-Hartstahl und seine Verwendung für die elektrische Auftragschweißung*. Nach einer Besprechung d. Eigg. des Mn-Hartstahls wird auf seine vorteilhafte Verwendung zur Auftragschweißung (Einsparung teurer Legierungsmetalle) hingewiesen. Folgende Zus. wird vorgeschlagen: 0,5—1,0(%) C, ca. 3 Cr, ca. 0,5 Si, 11—14 Mn, ca. 1 Mo, 0,1 P, 4—6 Ni, ca. 1,5 Cu, 0,1 S. Auf die Überlegenheit dieser Elektrode über ummantelte weiche Elektroden mit den Legierungsmetallen in der Umhüllung wird hingewiesen. Wegen des hohen elektr. Widerstandes muß die Elektrode mit höherer Spannung verschweißt werden. (Metallurgia [Manchester] 38. 12—14. 57. Mai 1948.) K. STEIN. 6506

Ismay Zeros (Mining and Research) Ltd., Dagenham, England (Erfinder: N. H. Brundin), *Auffinden und Lokalisieren von Erz- und anderen Mineralvorkommen*. Man entnimmt dem zu untersuchenden Gebiet an zahlreichen Stellen Pflanzenproben, lebende oder tote, verursacht diese u. bestimmt in der Asche die gesuchten Elemente, bes. Ag, Au, Pb, Cu, Zn, vorzugsweise spektroskopisch. Die einzelnen gefundenen Werte können dann verkartet u. daraus dann eine örtliche Anhäufung oder Verteilung der gesuchten Elemente oder Mineralien erkannt werden. Bevorzugt geht man von den auf den Wurzeln stehenden Pflanzenteilen aus, da diese die Bodenmineralien am sichersten entsprechend ihrer Verteilung im Boden enthalten. (Schwed. P. 123 207 vom 7/9. 1936, ausg. 9/11. 1948.) J. SCHMIDT. 6355

Roger Paul, Rouen, Frankreich, *Magnetische Aufbereitung von Eisenerzen*. Das auf weniger als 12 mm zerkleinerte Erz wird in einem Drehrohren nacheinander durch eine Oxydationszone mit einem O_2 : CO_2 -Verhältnis von 0,1—0,6 sowie durch eine Reduktionszone geleitet u. hierbei magnetisierend geröstet. Das Röstgut wird dann unter Luftabschluß in einer Fl. abgelöscht u. in dieser nachzerkleinert, schließlich in nassem Zustand elektromagnet. angereichert u. getrocknet. — Gute u. gleichmäßige Konzentrate. (Schwz. P. 252 578 vom 11/6. 1945, ausg. 1/10. 1948. E. Priorr. 11/1. 1944 u. 12/4. 1945.) WÜRZ. 6361

L'Impregnation, Clichy, Seine, Frankreich, *Herstellen eines Kernsandbinders*. Durch Hydrolysieren von stärkemehlartigen Stoffen, vorzugsweise in Ggw. von Oxalsäure, wird eine Mischung aus lösbarer Stärke, Dextrin u. Glucose hergestellt. Diese Mischung wird mit einem Öl emulgiert u. im Vakuum eingedickt. 3% des Binders mit Kernsand gemischt, ergeben einen Kern mit bes. guten Eigenschaften. (Schwz. P. 251 941 vom 22/10. 1945, ausg. 1/9. 1948. F. Prior. 9/5. 1941.) BÜLTMANN. 6333

Walter F. Daenzer, Ennetbaden, Schweiz, *Herstellung von auf Verschleiß beanspruchten Formkörpern und nach diesem Verfahren hergestellter Formkörper*. Zunächst wird eine dem fertigen Formkörper entsprechende Form hergestellt; in diese wird eine verschleißfeste Schicht eingebracht, u. zwar wird sie entweder als geformter Körper, z. B. als gesinterte Hartmetallschicht, an den entsprechenden Stellen eingelegt, oder sie wird mittels eines Metallspritzverf. in gewünschter Stärke in die Form gespritzt. Darauf wird die Form mit Metall, das eine geringere Verschleißfestigkeit als die Schicht, aber im übrigen die vom Formkörper verlangten Eigg. besitzt, voll gespritzt. — Der Formkörper besitzt an den gewählten Stellen verschleißfeste Schichten u. ist von großer Formtreue. (Schwz. P. 249 424 vom 21/11. 1945, ausg. 1/4. 1948.) HABEL. 6383

Aluminium-Industrie-Akt.-Ges., Chippis, Schweiz, *Herstellung von Kokillen für Metallguß*. Zum Herstellen von Kokillen für Metallguß wird Leichtmetallpulver von sehr großer Feinheit verwendet. Es eignen sich bes. Rein-Al u. Al-Legierungen, die z. B. Cu, Mg oder Si enthalten. Die Gestalt entsteht durch Kaltvorpressen bei ca. 2 t/cm², Sintern bei 550—600° C u. Warmpressen bei 6 t/cm². Die Kokillen besitzen eine große Warmfestigkeit, hohe Wärmeleitfähigkeit u. einen günstigen Wärmeausdehnungskoeffizienten. (Schwz. P. 253 056 vom 3/9. 1946, ausg. 1/11. 1948.) BÜLTMANN. 6383

Gesellschaft der Ludw. von Rollschen Eisenwerke A.G., Gerlafingen, Schweiz, *Herstellung von Stahl*. Aus SiO_2 -reichen Erzen wird in einem Niederschachtöfen, der mit an O_2 reicherm Gebläsewind als Luft betrieben wird, unter Entfernung von S als Si-Sulfid ein Si-reiches Roheisen erblasen u. dieses durch Frischen in Stahl überführt. Das Frischen kann ebenfalls mit an O_2 angereichertem Wind ausgeführt werden, wobei durch Schrott u. Erzzusatz die Temp. geregelt wird. Eine weitere Raffination des Stahls in einem Elektroofen kann sich anschließen. (Schwz. P. 254 590. vom 21/1. 1947, ausg. 16/12. 1948.) HAUG. 6409

Gesellschaft der Ludw. von Rollschen Eisenwerke A.G., Gerlafingen, Schweiz, *Konverterverfahren*. Durch Verwendung von mit O_2 angereichertem Gebläsewind wird weniger N_2 in den Konverter eingeführt u. ein N-arme Stahl erblasen. Die Temp.-Steigerung ermöglicht Zusatz höherer Schrottmengen. Auch Erz kann zugesetzt werden. Die Temp. vor den Windformen kann durch Zusatz von W. zum Wind oder Änderung des O_2 -Geh. des Gebläsewinds geregelt werden. (Schwz. P. 254 589, vom 21/1. 1947, ausg. 16/12. 1948.) HAUG. 6409

Gebr. Böhrler & Co. Akt.-Ges., Wien, Österreich, *Warm- und dauerstandfester Chromstahl*, bes. für Warmarbeits- u. Schneidwerkzeuge, enthält N, der mindestens teilweise an ein im Stahl schwerlösliches Nitrid bildendes Element der 3., 4. u. 5. Gruppe des period. Syst. gebunden ist. Vorzugsweise beträgt der so gebundene N-Geh. 0,002—0,1% u. ist an Ti, Zr, Al oder Nb gebunden. (Schwz. P. 254 010 vom 19/12. 1946, ausg. 1/12. 1948. D. Prior. 22/5. 1944.) HABEL. 6411

Gebr. Böhler & Co. Akt.-Ges., Wien, Österreich, *Dauerstandfester und warmfester Stahl mit Stickstoffgehalt und seine Herstellung*. Der Stahl enthält N, der mindestens teilweise an ein im Stahl schwerlösliches Nitrid bildendes Element der 4. Gruppe des period. Syst. gebunden ist, vorzugsweise an Ti oder Zr. Der so gebundene N-Geh. beträgt vorzugsweise 0,002—0,2%. Zur Herst. des Stahles wird der N zunächst in Form von Eisennitrid in die Schmelze eingeführt u. diese nachträglich vorzugsweise mit Ti oder Zr versetzt. Zur Steigerung der Warm- u. Dauerstandfestigkeit oder zur Erzielung anderer Wirkg. kann man Stähle heranziehen, die in üblicher Weise mit Cr, Mn, Mo, W oder Ni legiert sind. In Frage kommen warmfeste Baustähle u. auch solche Werkzeugstähle, die Warmfestigkeit u. Dauerstandfestigkeit erfordern, z. B. hochwertige Warmarbeits- u. Schnellstähle. (Schwz. P. 251 935 vom 15/11. 1944, ausg. 1/7. 1948. D. Prior. 27/11. 1943.) HABEL. 6411

Gebr. Böhler & Co. Akt.-Ges., Wien, Österreich, *Herstellung warm- und dauerstandfester Stähle durch Windfrischen*, dad. gek., daß mindestens ein im Stahl schwerlös. Nitrid von Elementen der 3. u. 4. Gruppe des period. Syst. gebildet wird, vorzugsweise Ti-, Zr- oder Al-Nitrid. Der so gebundene Stickstoffgeh. soll 0,002—0,1% betragen. (Schwz. P. 251 936 vom 15/11. 1944, ausg. 1/7. 1948. D. Prior. 22/5. 1944.) HABEL. 6411

Kohle- und Eisenforschung G.m.b.H., Forschungsinstitut, Dortmund, *Herstellung von versprödungsfreien 2- bis 8%igen Chromstählen*. Der C- u. P-Geh. in diesen Stählen wird so abgestimmt, daß die Summe des C-Geh. u. des fünffachen P-Geh. 0,25% nicht überschreitet. — Die Stähle sind frei von Anlaßsprödigkeit u. Neigung zur Warmversprödung. (Schwz. P. 252 392 vom 5/5. 1943, ausg. 1/10. 1948.) HABEL. 6411

IX. Organische Industrie.

* Shell Development Co., übert. von: Martin de Simo, *Halogenierung von ungesättigten organischen Verbindungen*. Ein ungesätt. KW-stoff mit einer C=C-Bindung zwischen 2 nichttert. C-Atomen mit aliph. Charakter wird mit einem feinverteilten Katalysator in Kontakt gebracht, der aus einem festen Trägermaterial besteht, das mit CuCl₂ oder FeCl₃ imprägniert ist. Die Rk. wird in einer Reaktionsröhre bei erhöhter Temp. ausgeführt, wobei der Katalysator so lange in Suspension im KW-stoff gehalten wird, bis die Chlorierung vollständig geworden ist. (Can. P. 451 379, ausg. 21/9. 1948.) KALIX. H 520

Shell Development Co., San Francisco, V. St. A., *Herstellung von ungesättigten Halogenkohlenwasserstoffen*, bes. von Vinylchlorid (I), aus äthylenhaltigen KW-stoffgemischen, z. B. der Rektifikation der Destillate aus Prodd. von katalyt. Crackanlagen. Das zu chlorierende KW-stoffgemisch wird in 2 Teilströme zerlegt. Der 1. Teilstrom wird mit ca. soviel Cl₂ vermischt, daß alle Olefine bei 20—150° u. 2—15 at Druck in Ggw. eines Katalysators, z. B. von wasserfreiem CaCl₂, damit reagieren können. Nach Abtrennung von nicht umgesetztem Ausgangsprod. u. von Nebenprod. durch Passieren einer Konzentrierungsanlage wird das konz. Gemisch gesätt. Chlor-KW-stoffe bei 1 bis 15 (3—8) at Druck auf 400—880° (575—675°) erhitzt (HCl-Abspaltung) u. in eine aus ungesätt. Chlor-KW-stoffen, eine aus HCl u. eine aus gesätt. Chlor-KW-stoffen bestehende Fraktion zerlegt. Letztere wird in die Konzentrierungsanlage zurückgeführt. Die HCl enthaltende Fraktion wird mit der zur Umwandlung des HCl in Cl₂ nötigen Menge Luft oder O₂ [0,2—0,5 (Mol.) pro 1 HCl] u. dem 2. Teilstrom vermischt u. das Gemisch in Ggw. der Chlorverb. eines mindestens 2 wertigen Metalles, z. B. Cu oder Fe, bei 1 bis 5 at Druck auf 150—300° (200—270°) erhitzt. Das hierbei gebildete Cl₂ gibt mit den Olefinen gesätt. Halogen-KW-stoffe, die wie oben in die Konzentrierungsanlage geleitet werden. — Das Verhältnis der beiden Teilströme wird so gewählt, daß die Olefinmenge im 2. Teilstrom zur Rk. mit der Hauptmenge des aus dem HCl gebildeten Cl₂ mindestens ausreicht. Es werden so z. B. 78,5% des angewandten C₂H₄ in I übergeführt. Das Verf. ist außer auf C₂H₄ auch auf andere Mono- oder Polyolefine anwendbar. — 1 Beispiel. 1 Schema. (Schwz. P. 254 536 vom 18/4. 1946, ausg. 16/12. 1948. A. Prior. 19/12. 1944.) ASMUS. 520

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm (Erfinder: H. K. S. A. von Euler-Chelpin und E. Adler), *Herstellung von trans-1,2-Dichloräthylen*. Man leitet Acetylen durch eine saure Lsg. von CuCl₂ mit etwas HgCl₂. Vorteilhaft soll die Lsg. 1—2 Mol. CuCl₂ u. 0,01—0,5 Mol. HgCl₂ im Liter enthalten. Hierbei wird das CuCl₂ zum CuCl reduziert. Man kann aber die Rk. kontinuierlich durchführen, indem man period. C₂H₂ u. dann Cl₂ oder beide Gase gemeinsam durch die Lsg. hindurchführt. Optimale Reaktionstemp. ca. 95°, Ausbeuten bis 95%. Die Bldg. von Vinylchlorid u. anderen

Chlorierungsprodd., wie *Tetrachloräthan*, bleibt gering. (Schwed. P. 123 613 vom 29/6. 1943, ausg. 21/12. 1948.) J. SCHMIDT. H 520

Hooker Electrochemical Co., übert. von: Aylmer H. Maude, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Acetylentetrachlorid*. Bei der Herst. von Acetylentetrachlorid (I) aus Cl₂ u. Acetylen in I als Lösungs- u. Verteilungsmittel u. in Ggw. von wasserfreiem FeCl₃ arbeitet man vorteilhaft, ohne ein zu plötzliches Zusammentreten von Teilen der beiden Gase befürchten zu müssen, in der Weise, daß man in einem Reaktionsturm, in dem I im Kreislauf zu- u. abgeführt wird u. der mit Eisenteilchen gefüllt ist, um die Bldg. von wasserfreiem FeCl₃ während der Rk. zu gewährleisten, C₂H₂ u. Cl₂ von unten zuführt u. die Einführung der Gase so durchführt, daß das in I löslichere Cl₂ unterhalb von C₂H₂ eingeführt wird, um jede Berührung der beiden Umsetzungsteilnehmer in Gasform zu vermeiden. Die für die Rk. günstigste Temp., die durch äußere Kühlung entsprechend eingestellt werden kann, beträgt 70–95°. — Eine Zeichnung erläutert das Verfahren. (A. P. 2 444 661 vom 9/2. 1946, ausg. 6/7. 1948.) ROICK. H 530

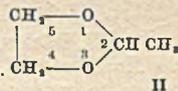
Ernst Bergmann und Max Sulzbacher, London, England, *Herstellung von halogenierten Alkoholen* durch Kondensation von Carbonylverb. u. Trihalogenmethanen, dad. gek., daß die Rk. in Ggw. einer Komplexverb. (I) aus KOH u. einer organ. Fl. durchgeführt wird, die 2 voneinander durch höchstens 2 C-Atome getrennte Äthersauerstoffatome enthält. Geeignete I werden erhalten aus KOH u. einem Acetal (z. B. aus 2-Äthylhexanal u. Methylalkohol, Methyläthylketon u. Äthylenglykol, Formaldehyd u. Propylenglykol, Aceton u. Butylalkohol) oder aus KOH u. einem Dialkyläther eines Glykols (z. B. Äthylenglykoläthyläther, Äthylenglykoldibutyläther, Propylenglykoläthylbutyläther). Als Kondensationsprodd. werden erhalten: *Acetonchloroform* aus Aceton u. Chlf. (II), ebenso *Acetombromoform*, ferner *Trichlor-tert-amylalkohol* aus Methyläthylketon u. II, *1-Trichlormethylcyclohexanol* (I) aus Cyclohexanon u. II, *Methylphenyltrichlormethylcarbinol* (C₈H₉OCl₃) aus Acetophenon u. II, *Trichlormethylisopropylcarbinol* aus Isobutyraldehyd u. II. Die Rkk. werden bei Temp. um 0° ausgeführt u. abgebrochen, wenn 85% der Ausgangsstoffe umgesetzt sind, um Enthalogenierung der Trichlormethane zu verhindern. Beispiel: 1 l Acetal wird auf 0° abgekühlt u. 240 g pulverisiertes KOH (87%) langsam zugegeben u. weiter auf 0° gekühlt. Hierauf wird die Mischung noch 1 Stde. gerührt u. langsam ein gekühltes Gemisch von 220 cm³ Aceton u. 240 cm³ Chlf. unter Kühlen zugesetzt. Dann wird 2 Stdn. weitergerührt u. schließlich 1 kg Eis zugesetzt. Dies setzt den Trichlor-tert.-butylalkohol frei. Die entstehende obere Schicht kann mit CaCl₂ getrocknet u. dann fraktioniert dest. werden, wobei unverbrauchtes Chlf. u. Aceton zurückgewonnen werden. Der Rückstand wird dampfdestilliert. Das Acetonchloroform fällt in weißer, kristalliner Form an. Ausbeute 340 g. (Schwz. P. 253 254 vom 14/12. 1945, ausg. 16/11. 1948. E. Prior. 13/3. 1944.) VOGEL. H 560

E. I. du Pont de Nemours & Co. übert. von: Henning Waldemar Jacobson, Wilmington, Del., V. St. A., *Dithiadecandiester*. Man verestert Fettsäuren bis zu 18 C-Atomen, vorteilhaft 2 bis 7 C-Atomen, mit *4,7-Dithiadecan-1,10-diol* (I), F. 49–52° (erhältlich aus Äthandithiol u. Allylalkohol in Ggw. geringer Mengen Benzoylperoxyd unter der Einw. von ultraviolettem Licht). — Die niedrigsiedenden Ester können als *Lösungsm.*, die höher siedenden Ester als *Plastifizierungsmittel* u. *synthet. Schmieröle* verwendet werden. Die Herst. eines Esters aus 53 (Teilen) I u. 80 *2,2,3-Trimethylbutanoylchlorid* wird beschrieben. Dieser Ester, C₂₂H₄₂O₄S₂, wird in einer Ausbeute von 82,5% erhalten u. besitzt eine Viscosität (SAYBOLT Universalseconds) von 180,5 bei 100° F, 47,1 bei 210° u. einen Viscositätsindex von 122,5. (A. P. 2 439 212 vom 10/10. 1946, ausg. 6/4. 1948.) ROICK. H 600

Montecatini, Soc. Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand, Italien, *Herstellung von Metaldehyd*. Die Polymerisation des Acetaldehyds (I) wird bei Unterdruck derart durchgeführt, daß seine Kühlung u. der Entzug der Reaktionswärme durch Verdampfung eines Teils von I herbeigeführt wird. Durch Benutzung hintereinandergeschalteter Reaktionsgefäße wird das Verf. kontinuierlich durchführbar. (Schwz. P. 252 135 vom 11/7. 1946, ausg. 1/10. 1948. It. Prior. 1/8. 1944.) FABEL. H 660

Röhm & Haas Co., Philadelphia, übert. von: Willard I. Croxall, Bryn Athyn, und Harry T. Neher, Bristol, Pa., V. St. A., *Acetate*, die als *Zwischenprodd.* dienen, aber auch als *Lösungs- oder Plastifizierungsmittel* verwendet werden können, erhält man durch Umsetzen von Vinylestern einer Carbonsäure mit prim. oder sek. Alkoholen in Ggw. einer Hg-Verb., vorteilhaft Hg-Oxyd, u. eines starken sauren Katalysators, bes. Komplex-Verb. von BF₃ mit sauerstoffhaltigen organ. Verb., z. B. BF₃·O(C₂H₅)₂, BF₃·O(C₄H₉)₂, BF₃·2 CH₃COOH, BF₃·C₂H₅OH, BF₃·2 C₂H₅OH, BF₃·CH₃COCH₃ usw., bei Temp. von 0–75°, vorteilhaft 25–50°. — 348 (g) Allylglykolat, HOCH₂COOCH₂CH=CH₂, 1 Hg-Oxyd u. 1 cm³ der Komplex-Verb. von CH₃OH u. BF₃ versetzt man im Verlauf von ca. 1 Stde.

mit 135 Vinylacetat (I) wobei die Temp. durch Kühlen auf 25–35° gehalten wird. Nach 3 $\frac{1}{2}$ std. Rühren versetzt man nacheinander mit 300 mg H₂O u. 80 Na-Carbonat, trennt die ölige Schicht ab, trocknet sie über wasserfreiem K-Carbonat u. dest. bei 3 mm u. 110–140°. Durch sorgfältige Fraktionierung erhält man *Allylglykolatacetat*, Kp.₂ 140°. In ähnlicher Weise erhält man in guter Ausbeute: *Methylacetat*, aus Methanol u. I; *Allyllaktatacetat*, Kp.₃ 134–136°, aus Allyllaktat u. I; *Allylacetat*, Kp. 148–150°, aus Allylalkohol u. I; *Isopropylacetat*, Kp. 125–128°, aus Isopropanol u. I; *Äthylacetat*, in 92,5%iger Ausbeute aus Äthanol u. I; *Butylacetat*, Kp. 188–193°, aus n-Butanol u. I; *2-Äthylhexylacetat*, Kp.₁₀ 150–155°, in 86%iger Ausbeute aus 2-Äthylhexylalkohol u. I; *Dodecylacetat*, Kp.₂ 200°, in 94%iger Ausbeute aus handelsüblichem Dodecylalkohol (erhältlich aus Kokosnußöl durch Hydrieren u. Fraktionieren) u. I; *Butoxyäthylacetat*, Kp.₉ 145–147°, aus Butoxyäthanol u. I. — Ein Gemisch von 2 g-Mol. I, 1 HgO u. 2 der BF₃-Essigsäurekomplex-Verb. setzt man bei 0–10° mit 2 g-Mol Äthylenchlorhydrin um, setzt nach längerem Rühren 2 g-Mol Allylalkohol hinzu, läßt über Nacht rühren, wäscht u. fraktioniert. Man erhält das gemischte *Chloräthylallylacetat*, Kp.₁₅ 76–82°. — Aus Äthylenchlorhydrin u. I erhält man bei 44–48° in Ggw. des BF₃·CH₃OH-Katalysators *β-Chloräthylacetat*, Kp.₁₃ 105 bis 108°, in 52%iger Ausbeute. Aus Äthylenglykol u. I erhält man das *2-Methyl-1.3-dioxolan* der Zus. II, Kp. 82°. — *Butoxyäthoxyäthylacetat*, Kp.₂ 158–160°, erhält man in 82%iger Ausbeute aus Butoxyäthoxyäthanol u. I *Hexoxyäthylacetat*, Kp.₂ 189–191°, aus 2-Äthylhexoxyäthanol u. I in 73%ig. Ausbeute, ein gemischtes *Methylbutylacetat* aus Methanol, n-Butanol u. I, u. *Phenoxyäthylacetat*, Kp.₂ 184–186°, aus Phenoxyäthanol u. I. (A. P. 2 446 171 vom 27/8. 1945, ausg. 3/8. 1948.)
ROICK. H 660



E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Oliver W. Cass, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Acetale*. Acetale von Halogenaldehyden erhält man durch Einleiten von Cl oder Br in eine Lsg. von Vinylalkyläthern, die weniger als 5 C-Atome in der Alkylgruppe enthalten, in einem prim. aliph. Alkohol mit nicht mehr als 5 C-Atomen. — In 825 cm³ Methanol löst man 174 (g) Methylvinyläther, kühlt auf –60° u. versetzt langsam tropfenweise bei –50° unter Lichtabschluß mit 485 Br. Man läßt die Temp. des Rk.-Gemisches langsam auf Raum-Temp. ansteigen u. läßt das Gemisch 12 Stdn. stehen, gießt dann in eine gleiche Raummenge Eiswasser, trennt die ölige Schicht ab u. vereinigt sie mit der durch Ae.-Extraktion aus der wss. Schicht noch erhaltenen Ae.-Lösung. Man wäscht mit kalter Na-Bicarbonat-Lsg., trocknet mit CaCl₂, treibt den Ae. ab u. dest. im Vakuum. Man erhält 252 (ca. 50% der Theorie) Methyl-β-bromacetat, Kp.₃₀ 56–62°, D₂₀ 1,570. (A. P. 2 433 890 vom 16/1. 1946, ausg. 6/1. 1948.)
ROICK. H 660

* Distillers Co., Ltd., übert. von: Ernest C. Craven, Edward H. Harbard und Karl H. W. Tuereck, *Konzentrieren von Aldol durch Eindampfen*. Das Konzentrieren des rohen Acetalaldols erfolgt durch schnelle Verdampfung des neutralisierten rohen Acetalaldols (p_H 6,5–7,5) in dünner Schicht durch Überleiten über eine heiße Oberfläche (90–110°) mit Kontaktzeiten von 0,5–5 Sekunden. CH₃CHO wird ohne Bildg. von CH₃CH:CHCHO entfernt. (E. P. 600 525, ausg. 12/4. 1948.)
ROICK. H 690

* British Celanese Ltd., *Elektrolytische Gewinnung von aliphatischen Säuren*. *Monoolefine* können bei Anwendung von Pb-Elektroden, 1–50%ig. H₂SO₄ als Elektrolyt u. 0,1–1,0 HgO als Oxydationskatalysator u. einer Stromdichte von 5–50 Amp./sq. ft. an der Anode mit einer Ausbeute von 86% in aliph. Carbonsäuren umgewandelt werden. (E. P. 609 594, ausg. 4/10. 1948.)
KALIX. H 800

Sun Oil Co., Philadelphia, Pa., übert. von: Johannes H. Bruun, Swarthmore, und John Harold Perrine, Prospect Park, Pa., V. St. A., *Herstellung von Estern* aus einem Alkohol u. einer Säure unter Anwendung von folgendem Prinzip: Einer der beiden Ausgangsstoffe u. das Reaktionsprod. (Ester) sollen einen über der Reaktionstemp. liegenden Kp., die andere Komponente einen darunter liegenden Kp. besitzen. Man läßt danach den höher sd. Ausgangsstoff zusammen mit einem Katalysator (starke Mineralsäure, geeignete saure Salze, Salze oder Metallseifen, wie Al-Stearat, Co-Linoleat, Pb-Oleat) in einem mit Platten, Glocken od. dgl. ausgerüstetem Reaktionsturm von oben herabrieseln u. den anderen in Dampfform zusammen mit einem inerten Heizgas, wie N₂ oder einem Dampfstrom, z. B. von Butan, im Gegenstrom von unten aufsteigen. Das Mol.-Verhältnis von Alkohol zur Säure soll höchstens 2:1 betragen, die Temp. in der Reaktionszone soll zwischen 100 u. 150° liegen. Das Verf. eignet sich bes. zur Herst. von Estern aus n. prim. Alkoholen der 1. bis 5. Reihe u. Säuren, wie *Fettsäuren*, *Benzoesäuren*, *Zimtsäure*, *Trimethylsessigsäure*. (A. P. 2 443 093 vom 28/5. 1942, ausg. 8/6. 1948.)
GANZLIN. H 800

Friedrich Schmocker, Trimbach, Schweiz, *Herstellung von Maleinsäureestern* durch Mischen eines geringen Überschuß an *Maleinsäureanhydrid* mit annähernd der äquivalenten Menge eines Alkohols u. Druckhomogenisierung unter Zusatz eines leicht zu entfernenden oder das Endprod. nicht störenden Emulgators. Die erhaltene Emulsion wird unter Rühren bei geeigneter Temp. verestert. (Schwz. P. 251 877 vom 6/4. 1946, ausg. 18/5. 1948.) MÜLLER-MEININGEN. H 820

Svenska Oljeslageriaktiebolaget, Göteborg, Schweden (Erfinder: S. U. K. A. Richter und B. S. Berndtsson), *Herstellung von Maleinsäureanhydrid* (II). Das bei der katalyt. Oxydation von Naphthalin in der Gasphase anfallende Waschwasser, das Maleinsäure (I) enthält, wird schnell, vorzugsweise bei Unterdruck so weit eingedampft, daß es ca. 1000—1200 g I im Liter enthält. Die Lsg. wird abgekühlt, wobei ein Kristallbrei von I mit ca. 15% W. erhalten wird. Diese rohe I wird bei Temp. unter 90°, vorzugsweise bei 30—50°, so weit getrocknet, daß sie höchstens 5%, vorzugsweise unter 0,1%, W. enthält. Darauf wird I in II unter schneller Abführung des frei werdenden W. übergeführt. (Schwed. P. 123 269 vom 8/4. 1947, ausg. 16/11. 1948.) J. SCHMIDT. H 820

A. W. Bäckman, Malmö, Schweden, *Gewinnung von Citronensäure aus Fruchtwasser von Kartoffeln od. dgl.* Das Fruchtwasser wird zunächst mit H_2SO_4 auf einen pH -Wert von ca. 2,5 unter gleichzeitiger Erwärmung auf ca. 80° von Eiweißstoffen befreit. Dann fällt man die Citronensäure (I) mit Kalkmilch. Es sind im allgemeinen ca. 75 cm³ Kalkmilch je Liter Fruchtwasser erforderlich. Die Fällung wird abfiltriert, I mit H_2SO_4 in Freiheit gesetzt, Gips abfiltriert u. I kristallisiert. (Schwed. P. 123 026 vom 12/8. 1946, ausg. 19/10. 1948.) J. SCHMIDT. H 850

American Cyanamid Co., New York, V. St. A., *Herstellung von Cyanamid*. Calciumcyanamid wird mit W. aufgeschwemmt, das Ca im geschlossenen Gefäß unter Überdruck mit CO_2 oder H_2SO_4 ausgefällt u. der pH -Wert der Aufschwemmung zwischen 4,0 u. 7,2 u. die Temp. zwischen 0 u. 55°, vorzugsweise auf 16° gehalten. — Vorrichtung. — Beispiel. (Schwz. P. 253 009 vom 30/7. 1945, ausg. 1/11. 1948. A. Prior. 12/6. u. 23/6. 1942.) NEBELSIEK. H 890

American Cyanamid Co., New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung eines neuen Acyl-dicyandiamids*. Man bringt eine reaktionsfähige Benzoylverb. mit Dicyandiamid (I) u. einer in W. lösl. Alkalimetallverb. zur Umsetzung. Man verwendet bes. Benzoylchlorid, Benzoesäureanhydrid u. ein Alkalihydroxyd als Ausgangsstoffe neben I u. führt die Rk. unterhalb 60° u. in Ggw. von W. durch. Das erhaltene *Benzoyldicyandiamid* zers. sich bei 190—192°, ohne vorher zu schmelzen. (Schwz. P. 251 118 vom 12/6. 1945, ausg. 16/7. 1948. A. Prior. 30/5. 1942.) BRÖSAMLE. H 890

* E. I. du Pont de Nemours & Co., *Alkanolamine*. Durch katalyt. Red. von Aldehyd- oder Ketonecyanhydrinen erhält man in Ggw. eines inerten Lösungsm. substituierte Äthanolamine. Einen Katalysator (I) stellt man durch Herauslösen von 85% des gesamten Al aus einer 48% Ni u. 52% Al enthaltenden Ni-Legierung mit Alkali her. — In einen mit Ag ausgekleideten Hochdruckschüttelapp. setzt man 7 (Teile) $CH_2(OH)CN$ in 140 CH_3OH in Ggw. von 20 I mit H um. Die Rk. ist nach 1 Stde. bei 98—100° u. einem Druck von 700 at beend. Die Dest. ergibt 29% $HOCH_2CH_2NH_2$ (II) u. 44% $(HOCH_2CH_2)_2NH$ (III). Verwendet man an Stelle von CH_3OH Ae. oder Isobutylalkohol, so erhält man 13,3% u. 16,4% II, 54,5% u. 60,5% III u. 11,5% u. 1,3% $(HOCH_2CH_2)_3N$. Verwendet man geringere Mengen an I, so erhält man mehr Zersetzungsprodukte. Aus 14 $CH_3CH(OH)CN$ in 140 CH_3OH in Ggw. von 40 I erhält man mit H 26,4% $CH_3CH(OH)CH_2NH_2$ u. 19% $[CH_3CH(OH)CH_2]_2NH$. $(CH_3)_2C(OH)CN$ ergibt unter ähnlichen Bedingungen $(CH_3)_2C(OH)CH_2NH_2$. Beim kontinuierlichen Arbeiten ergibt die Red. von $CH_2(OH)CN$ folgende Ausbeuten: 18,3% II, 50% III, 3,2% $(HOCH_2CH_2)NHCH_3$, 3,5% $(HOCH_2CH_2)_2NCH_3$ u. 0,9% $HOCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$. (E. P. 598 984, ausg. 2/3. 1948.) ROICK. H 920

Bata A. G., Zlin, Tschechoslowakei, *6-Aminocapronsäure* (I). Man tropft eine Suspension von Hydroxylaminsulfat in *Cyclohexanon* in konz. H_2SO_4 bei 102—105° ein, erwärmt weiterhin 1/2 Stde. auf dem sd. Wasserbad, versetzt mit W. u. kocht 1 Stunde. Man neutralisiert mit $BaCO_3$ auf pH 7, filtriert, entfärbt mit Kohle, dampft trocken u. kryst. um. Ausbeute an I 91%. Das Verf. läßt sich period. u. kontinuierlich durchführen. (Schwz. P. 253 953 vom 27/11. 1942, ausg. 16/11. 1948. D. Prior. 5/12. 1941.) LANGER. H 950

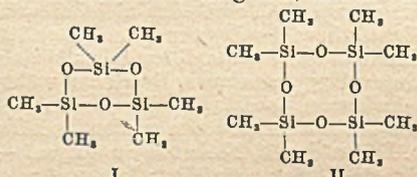
Bata narodni podnik, Zlin, Tschechoslowakei, *7-Aminoheptansäure*-(I) (I). Man rührt *Cycloheptanon* mit Hydroxylaminsulfat mehrere Stdn., bis ein dickfl. Gemisch entstanden ist, versetzt portionsweise unter Kühlen u. Rühren mit 98,7%ig. H_2SO_4 , erwärmt eine kleine Menge des Reaktionsgemischs auf 113° u. läßt die übrige Menge

unter Röhren mit solcher Geschwindigkeit zutropfen, daß die Temp. bei 116—118° bleibt. Man erwärmt kurz auf 120°, versetzt mit W., entfärbt mit Kohle, fällt die H₂SO₄ mit Ba(OH)₂ filtriert u. dampft ein. Ausbeute an I fast 100%, F. 186°. (Schwz. P. 249 870 vom 27/11. 1942, ausg. 1/5. 1948. D. Prior. 5/12. 1941.) LANGER. H 950

General Electric Co., New York, N. Y., übert. von: Charles S. Ferguson, Troy, und Jesse E. Sellers, Scotia, N. Y., V. St. A., *Dialkylsubstituierte Siliciumdihalogenide* erhält man aus Alkylhalogeniden u. Si in Ggw. von Metallkatalysatoren in besserer Ausbeute als bisher durch Verwendung eines Cu-Pulvers als Katalysator, dessen nur wenige Mikron großen Teilchen durch Oxydation an der Luft mit einer derart dünnen CuO-Schicht bedeckt sind, daß sie — bezogen auf das einzelne Teilchen — gerade noch durch die X-Strahlendiffraktionsmeth. nachzuweisen ist. — Leitet man 5 g/Stde. CH₃-Cl durch ein in einem Bad aus geschmolzenem Salz auf 300° erhitztes U-förmiges Stahlrohr von 19,5 mm Durchmesser, das mit Si-Pulver beschickt ist, dem 5—25 Gew.-% des genannten Katalysators beigemischt sind, so geht nur wenig unverändertes CH₃-Cl über, u. man erhält aus dem bei -18 bis -20° abgeschiedenen Kondensat *Methylsiliciumtrichlorid* u. *Dimethylsiliciumdichlorid* (CH₃-SiCl₂ u. (CH₃)₂-SiCl₂). Sinkt nach einigen Stdn. die Umsatzmenge unter 1,5 cm³/Stde., so steigert man die Reaktionstemp. jeweils um 25° bis maximal auf 400°. (A. P. 2 443 902 vom 27/6. 1947, ausg. 22/6. 1948.) GANZLIN. H 980

General Electric Co., übert. von: Robert H. Krieble und John E. Elliot, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Methylsiloxane*, die zugleich Monomethyl-, Dimethyl- u. Trimethylsubstituierte Si-Atome enthalten, werden aus den öligen Prodd. der Hydrolyse von Monomethyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan u. Trimethylchlorsilan oder einem Gemisch von anderen Tri-, Di- u. Monomethylsilanen hergestellt, in denen die restlichen Si-Valenzen durch andere hydrolysierbare Gruppen als Cl besetzt sind, so daß das Verhältnis Methyl: Si 1,98—2,00 vorzugsweise 1,995 ist; die Mischungen sollen 0,4—5 Mol Monomethyl u. 0,4—0,95 Mol Trimethylsilan, Rest Dimethylsilan enthalten. Man hydrolysiert z. B. ein Gemisch aus 98,081 (Mol.-%) Dimethyldichlorsilan, 0,984 Methyltrichlorsilan u. 0,934 Trimethylchlorsilan mit W. u. polymerisiert das Reaktionsprod. durch 3std. Erhitzen mit 0,3 Gew.-% FeCl₃·6H₂O auf 125°. (A. P. 2 457 688 vom 11/6. 1945, ausg. 28/12. 1948.) KALIX. H 980

Corning Glass Works, Corning, N. Y., V. St. A. (Erfinder: I. F. Hyde), *Herstellung von niedrigmolekularen Dialkylsiloxanen*. Bei der Herst. von Siloxanen durch Umsetzung von SiCl₄ mit GRIGNARD-Verbb. u. anschließende Hydrolyse erhält man Gemische von Monoalkyl-, Dialkylsiloxanen u. ihren Polymeren. Aus diesen Gemischen lassen sich die niedrigmol. Dialkylsiloxane durch Dest. in Ggw. von etwas Alkali u. Abwesenheit von O₂ durch Erhitzen auf über 135—275° herausdest., da dann teilweise eine Umlagerung erfolgt. Auch kann man von hochpolymeren Gemischen ausgehen, indem man auf über 275° erhitzt, in diesem Falle tritt eine Depolymerisation ein. Es gehen nur die Dialkylsiloxane über. Gegebenenfalls wird zweimal destilliert. Es gelang aus einem Gemisch von polymeren Monomethylsiloxanen u. Dimethylsiloxanen durch Dest. ein *trimeres* (CH₃)₂SiO, F. 65,5°, Kp.₇₆₀ ca. 135° u. aus einem anderen Gemisch ein *tetrameres* (CH₃)₂SiO, hexagonale Platten, F. 18°, Kp.₇₆₀ 170°, rein zu erhalten. Beide weisen cycl. Struktur (I u. II) auf. Sie sind in W. unlösl., aber in organ. Lösungsmitteln löslich. (Schwed. P. 123 515 vom 26/2. 1943, ausg. 7/12. 1948. A. Prior. 26/2. 1942.) J. SCHMIDT. H 980



• Phillips Petroleum Co., übert. von: A. H. Stevens, *Monoalkylierung von Benzol*. Gemische aus Bzl. u. Olefinen mit nicht mehr als 6 C-Atomen in einem mol. Mengenverhältnis, das größer als 1:1 ist, geben mit Silicagel u. höchstens 10% eines Oxyds eines Metalls der Gruppe III B oder IV a des period. Syst. die entsprechenden Monoalkylbenzole. (E. P. 613 926, ausg. 7/12. 1948.) KALIX. H 1010

Standard Oil Co., übert. von: Everett C. Hughes, Cleveland Heights, Ohio, V. St. A., *Herstellung von N-Methylanilin* durch Verröhren von *Monochlorbenzol* mit einer 40 bis 75% ig. wss. Lsg. von *Monomethylamin* in Ggw. von CuCl₂ als Katalysator bei 150—250° unter Druck in fl. Phase bis zu etwa 1 Stunde. Nach dem Abkühlen bildet sich eine wss. u. eine nichtwss. Phase. Aus der nichtwss. Phase wird das *N-Methylanilin* abgetrennt. Dabei sind mindestens 75% des angewandten Chlorbenzols umgewandelt worden. (A. P. 2 455 931 vom 23/10. 1944, ausg. 14/12. 1948.) M. F. MÜLLER. H 1310

Standard Oil Co., übert. von: Everett C. Hughes, Cleveland, O., V. St. A., *Herstellung von Arylaminen* aus *Chlorbenzol* durch Verröhren mit einer wss. Lsg. von *Methylamin* im

Überschuß u. CuCl_2 als Katalysator bei 170—240°. Es werden etwa 2 Mol Methylamin auf 1 Mol Chlorbenzol verwendet. Dabei entsteht *N-Methylanilin*. In gleicher Weise werden andere *N*-alkylierte Aniline, Toluidine, Xylidine oder Cumidine hergestellt. — Man verwendet eine 40—75%ig. wss. Lsg. des Alkylamins für die Umsetzung. — Zeichnung. (A. P. 2 455 932 vom 25/11. 1944, ausg. 14/12. 1948.) M. F. MÜLLER. H 1310

* Imperial Chemical Industries Ltd., fibert. von: Frederick Starkey und John G. M. Bremser, *Herstellung von Tetrahydrofurfurylalkohol*. Aus einem Gemisch gleicher Mengen von Furfurol u. Furfurylalkohol entsteht beim Überleiten über einen Katalysator aus abwechselnden Schichten von Ni-Al- u. Si-Bohrspänen bei 150—160° u. 250 at Druck fast reiner *Tetrahydrofurfurylalkohol*. (F. P. 608 540, ausg. 16/9. 1948.) KALIX. H 3061

Texaco Development Corp., Kenneth Louis Kreuz und Robert Thomas Sanderson, V. St. A., *Herstellung von Alkylderivaten des Thiophens (I)*, dad. gek., daß man I oder eine Verb., die einen I-Ring enthält, in Ggw. von höchstens 85%ig. H_2SO_4 mit einem Alkylierungsmittel, das mindestens 3 C-Atome aufweist, z. B. einem Olefin, Diolefin, Alkohol, Äther, Ester, behandelt. Je nach dem Mol.-Verhältnis tritt die Alkylierung in einer oder mehreren Stellungen ein. Als Verdünnungsmittel benützt man Alkylsulfate, Eisessig usw. u. bes. Wasser. Die günstigsten Temp. liegen zwischen 20 u. 75°. — Z. B. gibt man in eine 2-Liter-Bombe 1000 g H_2SO_4 (70%ig.) u. 294 g I, fügt 144 g *Propylen (III)* zu, erwärmt auf 68°, rührt 1½ Stdn., entfernt den Druck, dest. die organ. Schicht mit Wasserdampf u. rektifiziert sie. *Isopropylthiophen (IV)* (21%, bezogen auf I). — Aus I u. *Isobutylen (II)*, *Mono-* u. *Di-tert.-butylthiophen*, Kpp. 161 bzw. 220°. — Die Alkylierung erfolgt vorzugsweise in 2- u. 5-Stellung. — Aus I u. *Butadien Butenylthiophen*, Kp. 174—185°. — Aus I u. *Trimethyläthylen tert. Amylthiophen*. — Aus I u. *Methylallylchlorid* hauptsächlich *Chlorbutylthiophen*, Kp.₁₀ 88°. — Aus II u. *Chlorthiophen tert. Butylchlorthiophen*, Kp. 203°. — Aus III u. IV *Disopropylthiophen*, Kp. 205—210°, u. eine Substanz vom Kp. 235° (wahrscheinlich *Triisopropylthiophen*). (F. P. 939 933 vom 26/1. 1947, ausg. 29/11. 1948. A. Prior. 1/2. 1946.) DONLE. H 3071

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

* Jenőné Karnis, *Verdickungsmittel für Textildruck*. 4 kg *Dextrin* u. 1 kg *Johannisbrotmehl* werden in 4 Liter W. von 70—80° gelöst u. die Lsg. in dünner Schicht auf Platten zum Trocknen ausgegossen. Es wird im Vakuum getrocknet, pulverisiert u. etwas Formaldehyd oder β -Naphthol zugesetzt. (Ung. P. 134 557, ausg. 15/6. 1948.) KALIX. 7007

Morton Sundour Fabrics Ltd., Robert Stewart Erskine Hannay und William Kilby, England, *Wärmebehandlung von Textilien und analogen Stoffen*, bes. im Färb- u. Druckverfahren. Man führt die Ware nach der Färbung durch ein Bad aus bei Behandlungstemp. fl. Metall, das nicht absorbiert wird u. nicht chem. reagiert. Der F. des Metalls bzw. der Legierung soll unter 100°, vorzugsweise unter ca. 80° liegen. Dadurch, daß man die Ware z. B. zwischen Walzen passieren läßt, die teilweise in das fl. Metall eintauchen, kann auch Druck ausgeübt werden. Die Flotte kann auf dem fl. Metall schwimmen, so daß die Ware zunächst durch jene u. dann durch dieses geführt wird. Die Walzen füllen einen großen Teil des sonst für das Färbbad üblichen Raumes aus u. helfen damit, Farbstoff zu sparen. — Beispiele für die Küpenfärberei usw. — Geeignete Legierungen sind: Woodsches oder Rossches Metall, ferner ein Eutektikum aus 13,3(%) Sn, 26,7 Pb, 50 Bi u. 10 Cd (F. ca. 70°). — Variationen, Zeichnungen. (F. P. 941 030 vom 14/1. 1947, ausg. 30/12. 1948. E. Priorr. 14/1., 21/2. u. 7/6. 1946.) DONLE. 7021

André Thomas und Antony Vila, Frankreich, *Färben von Wolle* mit einer aus Teeröl von Laubholz erhaltlicher Farbe. Das durch Wasserdampfdest. gereinigte Teeröl wird mit HNO_2 bzw., da es sauer ist, mit NaNO_2 behandelt. Die wss. Phase wird dekantiert u. filtriert u. stellt das Färbbad dar. — Da die Phenole des Öls noch nicht restlos umgesetzt sind, kann man es noch einmal mit einer zweifach geringeren Menge NaNO_2 , der man die entsprechende Menge gelöster H_2SO_4 zusetzt, aufnehmen. Man dekantiert dann wieder u. mischt die beiden Lsgg., wobei man dafür sorgt, daß ein kleiner Überschuß an NaNO_2 bestehen bleibt. Dann läßt man stehen u. filtriert sorgfältig. Nun gibt man die kalt angefeuchtete Wolle in das saure Bad, erhitzt in 1—1½ Stdn. zum Sieden, wäscht gründlich mit kaltem W. u. behandelt gegebenenfalls mit Cr, Fe, Cu, Co u. dgl. Man erhält braune u. mit einer V-Beize schwarze, wasch- u. lichtechte Töne. (F. P. 940 777 vom 7/2. 1947, ausg. 22/12. 1948.) DONLE. 7021

S. A. de Matières Colorantes & Produits Chimiques Francolor (Erfinder: André Wolff, Roger Borezée und Georges Martin), Frankreich, *Färben oder Bedrucken von Glas-, Asbestfasern und dergleichen mit organischen Farbstoffen*. Die Fasern werden mit einem

Überzug aus natürlichen Proteinen, z. B. Gelatine, Casein, Blut- oder Eialbumin, überzogen u. der Farbstoff entweder der Überzugslsg. zugefügt oder nachher im üblichen Farbe- oder Druckverf. aufgetragen. Die Proteine wendet man in wss. Lsgg. an, denen man im Falle des Caseins Alkalicarbonat, Alkalihydroxyd, NH_3 od. dgl. zusetzt. Auf die Trocknung folgt eine Fixierung, z. B. im Falle von Albumin durch Behandlung mit einem warmen essigsäuren Bad oder mit neutralen oder sauren Dämpfen, gegebenenfalls in Ggw. von Formaldehyddämpfen. Casein läßt sich durch natürliche oder synthet. Gerbstoffe u. allenfalls Formaldehyd fixieren. Für die Färbung eignen sich bas., saure chromierbare oder chromhaltige Wollfarbstoffe, ferner für Cellulosefasern übliche substantive Farbstoffe, unlösl. Azofarbstoffe, Küpenfarbstoffe u. Leukoester. Zuletzt kann noch eine griffverbessernde Appretur aufgetragen werden. — Z. B. wird ein Gewebe aus Glasfasern mit einer wss., 7,5%ig. Lsg. von Casein (gelöst in Ggw. von 60 Gew.-% an 25%ig. NH_3 -Lsg.) imprägniert, getrocknet, 25–30 (Teile) werden in ein 5%ig. Formaldehyddbad bei n. Temp. gegeben, gespült, ohne Trocknung mit einem Bad gefärbt, das pro Liter 1 g Azofarbstoff aus diazotiertem p-Toluidin-o-sulfanilid u. 1-Naphthol-4-sulfonsäure u. 2 cm^3 90%ig. HCOOH enthält, usw. Rote, wasserbeständige u. reibechte Färbung. — Weitere Beispiele. (F.P. 938 946 vom 20/7. 1945, ausg. 28/10. 1948.) DONLE. 7023

General Aniline & Film Corp. und Sam Charles Slikin, V. St. A., *Lichtdruckverfahren für Textilien u. dgl.*, wie Baumwolle, Kunstseide, Nylonfaser, Seide, Wolle, Polyacrylnitrilfaser, Caseinfaser, Leder. Man imprägniert die Ware mit einer aus einer lichtempfindlichen Diazoverb., einer in alkal. Medium kuppelnden Verb., einem gegen Vorkuppung stabilisierenden Mittel u. einem Metallsalz, bes. ZnCl_2 , bestehenden Mischung, belichtet sie unter einem photograph., ein Muster od. dgl. aufweisenden Film oder einem Cliché usw. u. entwickelt mit einem alkal. Mittel, vorzugsweise mit NH_3 unter Druck. Mehrfarbige, natürliche Effekte erzielt man, wenn man die Ware nacheinander mit mehreren solchen MM., die bei der Entw. jeweils eine andere Grundfarbe geben, imprägniert, nach jeder Imprägnierung unter einem Film, einer Matrize od. dgl. belichtet, die der jeweiligen Grundfarbe entsprechende Teile aufweisen, alkal. entwickelt u. wäscht. — Bes. geeignete Kupplungskomponenten sind Polyoxyverb. der Benzol- u. Naphthalinreihe, die keine amidbildenden Gruppen, wie Sulfon- oder Carbonsäuregruppen, aufweisen; ferner Verb. mit einer akt. Methylengruppe, wie Arylderiv. von Acetessigsäure; Pyrazolone usw., z. B. 7-Oxy-1,2-naphthimidazol, 2,3-Dioxy-naphthalin (I), Amid aus Äthylendiamin u. 2,5-Oxynaphthoesäure, Resorcin, 1-Tolyl-3-methylpyrazolon, Acetessigsäureanilid, Gemisch von I u. m-Oxyphenylharnstoff (für zweitönige Effekte). Diazoverb. leiten sich z. B. von in p-Stellung durch eine Alkyl- oder Arylamino-Gruppe substituierten Anilinen ab. Zu erwähnen sind: p-Phenylaminobenzoldiazoniumsulfat, Doppelsalze von BF_3 oder ZnCl_2 mit p-Diäthylamino-o-toluoldiazoniumchlorid, o-Carboxy-p-diäthylaminobenzoldiazonium- ZnCl_2 -Doppelsalz, N-Oxyäthyl-N-n-butylaminobenzoldiazoniumchlorid. — Für die Bereitung von Zweitoneffekten wird die Ware mit einem beliebigen Farbstoff vorgefärbt. — Für den Druck kleinstückiger Ware kann man eine Diazotypiermaschine mit transparenter rotierender Walze, auf die ein das Muster tragender Film aufgelegt wird u. in deren Innerem sich eine Lichtquelle befindet, verwenden. — Ein Zusatz einer Verb. der Thiokohlensäure, wie Phenylthioharnstoff, zur Farbmasse verbessert die Färbungen. — Die Entw. erfolgt am besten im Autoklaven mit gasförmigem NH_3 bei Ggw. von Wasserdampf. — Z. B. trägt man auf ein Celluloseacetatgewebe eine wss. Lsg. von 0,5% ZnCl_2 -p-Diäthylamino-o-toluoldiazoniumdoppelsalz, 0,8% I, 5% Citronensäure, 5% ZnCl_2 u. 0,01% Saponin auf, trocknet, belichtet unter einem eine Photographie tragenden Film, entwickelt mit NH_3 . Leuchtend blaue, scharfe u. waschechte Färbung. — Weitere Beispiele. (F. P. 938 683 vom 23/10. 1946, ausg. 21/10. 1948. A. Prior. 18/8. 1945.) DONLE. 7023

1. R. Geigy A.G., Schweiz, *Verbesserung der Naßecktheit von Direktfärbungen auf Cellulosefasern* durch Behandlung mit Prodd., die durch Kondensation von Dicyandiamid (I) mit Formaldehyd (II), dann Umsetzung mit Mineralsäuren NH_4 -Salzen u. nochmalige Kondensation mit II erhalten werden. — Z. B. erhitzt man 84 (Teile) I u. 100 II (30%ig) 15 Min. unter Rückfluß, fügt 54 NH_4Cl zu, erhitzt 4 Stdn. u. beendet die Kondensation durch 4std. Erwärmen mit 200–300 II (30%ig) auf 80°. Nach dem Eindampfen fällt ein nicht hygroskop., klares u. wasserlösl. Harz an, das in Mengen von 0,3 g/Liter Bad die W.- u. Waschechtheit der Färbungen beträchtlich erhöht. (F. P. 940 593 vom 14/8. 1945, ausg. 16/12. 1948. Schwz. Prior. 14/3. 1944.) DONLE. 7029

XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

F. Kauer und R. Baticle, *Die Thixotropie und ihre Anwendung in der Farbenindustrie*. Allg. Übersicht über den heutigen Stand der Erkenntnis. (Peintures-Pigments-Vernis 24. 371–75. Dez. 1948.)

WILBORN. 7090

R. Bafiele, *Einige physikalische Eigenschaften der Pigmente*. Präzisierte Angaben über physikal. Konstanten von Pigmenten. Behandelt werden die Begriffe: D., Teilchengröße u. Ölaufnahmefähigkeit. (Peintures-Pigments-Vernis 24. 312—13. Okt. 1948.)

FREE. 7092

Terenzio Vignola, *Das Zinkchromat als Rostschutzpigment*. Eig., chem. Zus. u. Anwendung von Zinkchromat in Korrosionsschutzfarben. (Ind. Vernice 2. 2—5. Jan. 1948.)

SCHEIFELE. 7092

M. Penot, *Ultramarin*. Die Fabrikation von Ultramarinblau, -violett u. -rot wird ausführlich beschrieben: Beschaffenheit der Rohstoffe, Verfahrenstechnik, Konstruktion der Brennöfen, Reinigung, Trocknung, Verpackung usw. (Peintures-Pigments-Vernis 24. 10—14. Jan. 49—53. Febr. 1948.)

TOELDTE. 7092

Terenzio Vignola, *Das basische Bleicarbonat in Anstrichfarben*. Anwendungs eig. u. Verschnitt von Bleiweiß. (Ind. Vernice 2. 139—41. Juni 1948. Genua-Rivarolo. Colorificio Attiva.)

SCHEIFELE. 7092

J. Rinse, *Bleititanat*. Pb-Titanat begünstigt die Glanzbeständigkeit von Außenanstrichen. Ergebnisse der Glanzmessung an bewitterten Anstrichen mit Pb-Titanat im Vgl. zu solchen mit Bleiweiß, Zinkweiß. (Ind. Vernice 2. 270—71. Nov. 1948. Haarlem, Holl., Chemisch-Technisch Adviesbureau Dr. J. Rinse & W. Dorst.)

SCHEIFELE. 7092

G. de Jonge, *Die Phthalocyanine*. Es wird darauf hingewiesen, daß es sich bei den Phthalocyaninen um eine neue Klasse von Pigmentfarbstoffen handelt. Kurz besprochen wird die chem. Konst. der Phthalocyanine, u. die Analogie mit den Derivv. des Chlorophylls u. dem Hämoglobin wird erwähnt. Weiter behandelt werden die Kupfer-Phthalocyanine. Eingegangen wird fernerhin auf die Herst. der Phthalocyanin-Pigmentfarbstoffe. Abschließend spricht Vf. kurz einige handelsübliche Prodd. dieser Art. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 2. 276—77. Nov./Dez. 1948.)

P. ECKERT. 7092

Paolo Lodigiani, *Lackbenzin und andere Petroleumlösungsmittel*. Technol., physikal. u. chem. Merkmale von Lackbenzin: Farbe, Geruch, Toxizität, Siedekurve, D., Verdunstungsgeschwindigkeit, Lösefähigkeit, Mischbarkeit, Verunreinigungen, Stabilität, Destillationsrückstand; andere Petrolderivv. u. deren Prüfung auf Farbe, Flammpunkt, Säure, Säuregeh., Siedeverlauf, Verdunstungsverh., Löseigenschaften. (Ind. Vernice 2. 186—92. Aug. 1948. Vernici Blume, Milano.)

SCHEIFELE. 7100

Anton W. Rick, *Dachanstrich*. Besprechung der Nachteerung der verschied. Dachanstrichmittel u. der wichtigsten Momente, die bei der Herst. des Anstriches unter Verwendung der verschied. Ausgangsmaterialien berücksichtigt werden müssen. (Farbe u. Lack 54. 203—05. Sept. 1948. Godesberg.)

FIEDLER. 7106

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Maryalice Conley Moore**, Wilmington, Del., V. St. A., *Pigmente für Druck- und Anstrichfarben*. Die Pigmentteilchen werden mit einem Überzug versehen, der sowohl für wss. als auch für nichtwss. Binde- u. Lösungsm. eine gewisse Affinität besitzt. Man verwendet dazu vorzugsweise *ω-Aminocapronitril*, *ω-Aminobutyronitril* u. *ω-Aminovaleronitril* u. polymerisiert diese Verb. auf dem Pigment durch Behandlung mit überhitzten Wasserdampf von 400—1100° F (204,4—593,3° C) bei 100 lbs. Druck. Das Auftragen auf die Teilchen, z. B. aus TiO₂, kann in verschied. Weise ausgeführt werden, z. B. durch Aufsprühen einer Suspension der Nitrile in einer Fl. oder in einem Gas oder durch Vermahlen dieser Suspensionen zusammen mit TiO₂. Das Endprod. soll 0,05—5,0%, vorzugsweise 0,1—2,0% Nitril vom Gewicht des Pigments enthalten. (A. P. 2 457 591 vom 12/1. 1946, ausg. 28/12. 1948.)

KALIX. 7093

André Frautschi und Louis Monney, Bienne, Schweiz, *Leuchtmasse für Zifferblätter* aus einer Mischung von 88 (Gew.-%) einer bekannten Leuchtfarbe u. 12 in A. lösl. Kollodium, Celluloid usw. (Schwz. P. 254 539 vom 7/10. 1946, ausg. 16/12. 1948.)

KISTENMACHER. 7093

S. M. Hjelte, Stockholm, Schweden, *Tallölpech enthaltende Emulsionen*. Wss. Emulsionen von Tallölpech (Rückstände der Dest. von Tallölsäure) werden mit geringen Mengen *Alkalicaseinat*, bezogen auf Tallölpech, versetzt. Man erhält dann Emulsionen, die auf Glas haften u. z. B. für *Malersfarben* verwendet werden. — Z. B. schlämmt man zur Herst. dieser Emulsionen 5 (Teile) gelöschten Kalk in 10—15 W. zu einer homogenen Emulsion auf, setzt ein Gemisch von 0,1—0,5 Alkalicaseinat u. 0,5—2 W. zu, wobei das Gemisch eventuell noch mit NH₃ schwach alkal. gemacht wird. Diese Emulsion

wird dann mit 5—10 Tallölpech, gelöst in einem flüchtigen Lösungsm., versetzt. (Schwed. P. 123 178 vom 4/6. 1943, ausg. 9/11. 1948.) J. SCHMIDT. 7097

Ciba A. G., Basel, Schweiz, *Reinigungsmittel* zur Entfernung von Ölfarbanstrichen, Lackkombinationen u. dgl., bestehend aus einer Mischung von Abfall-Lignin (I) in Pulverform u. einer wss. Alkalihydroxydlsg., der gegebenenfalls noch organ. Lösungsmm. zugesetzt werden können. Z. B. werden 3 (Teile) I mit 1 pulverisiertem NaOH vermischt u. 1 der Mischung in 3 W. zu einer Paste angerührt. Die Paste wird auf den zu reinigenden Gegenstand aufgetragen, gegebenenfalls bis zum Eintrocknen darauf belassen u. durch Abwaschen wieder entfernt. (Schwz. P. 251 882 vom 18/4. 1946, ausg. 1/9. 1948.) KRANZ. 7101

XIb. Polyplaste (Kunstharze. Plastische Massen).

George M. Suthem, *Die Funktionalität, ein neuer technischer Ausdruck*. Der 1929 von CAROTHERS eingeführte Begriff der Funktionalität bezeichnet die Fähigkeit einer monomeren Verb., Polymerisationsrkk. entsprechend ihren funktionellen (polaren) Gruppen einzugehen. (Peintures-Pigments-Vernis 24. 339—43. Nov.; 376—80. Dez. 1948.) FREE. 7170

—, *Fortschritte in der amerikanischen Kunststoffindustrie im Jahre 1947*. (Mod. Plastics 25. 115—20. Jan. 1948, ref. nach Kunststoffe 38. 176. Sept. 1948.) NOUVEL. 7170

M. Freund, *Britischer Vorschlag für Toleranzen bei thermoplastischen Spritzgußteilen*. (Brit. Plast. 19. 474—80. Nov. 1947, ref. nach Kunststoffe 38. 186—87. Sept. 1948.) NOUVEL. 7170

H. P. Zade, *Hochfrequenzschweißung von Thermoplasten*. Fast alle thermoplast. Stoffe können durch gleichzeitige Anwendung von Hochfrequenz u. Druck geschweißt werden. Dies trifft bes. zu für Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polymethylmethacrylat, Nylon, Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, unvulkanisierten Naturkautschuk, Kautschukhydrochlorid u. synthet. Kautschuk, wie Neopren, Geon u. Hycar. Sollen dünne Schichten geschweißt werden, so empfiehlt es sich, die Elektroden vorzuwärmen. Die Schweißung findet hauptsächlich Anwendung bei der Herst. von Verpackungsmaterial, Bekleidungsgegenständen, Behältern u. Sportartikeln. — Verschied. Vorr. werden beschrieben. (Techn.-wetensch. Tijdschr. 17. 202—06. Okt. 1948.) NOUVEL. 7170

Robert J. Leddon, *Polyvinylalkohol*. Herst., Eigg., physiol. Verh. u. Anwendungsmöglichkeiten. (Ind. Parfumerie 3. 393—95. Dez. 1948. Croda Ltd., England.) ROTTER. 7172

M. F. Kamp, *Die Acrylharze*. Überblick über die Herst. u. Polymerisation der Acrylsäure- u. Methacrylsäureester. Angaben über Eigg. u. Anwendung des Polymethacrylsäuremethylesters (Plexiglas). (Ind. Chimiste [Bruxelles] 30. 42—56. Juni 1948. Brüssel, I. T. I. C. M.) SCHNELL. 7172

N. J. L. Megson, *Molekulare Struktur und ihr Einfluß auf die Eigenschaften von Phenolharzen*. Diskussion der Anschauungen über die Konst. von Phenolharzen. (J. Soc. chem. Ind. 67. 155—60. April 1948. London, Ministry of Supply, Advisory Service on Plastics and Rubber, Shell Mex House.) WUPPERMANN. 7176

M. H. M. Arnold, *Säurewertbestimmung als Fabrikkontrolle*. Bei der Herst. von Estern u. synthet. Harzen ist die laufende Kontrolle der SZ. des Reaktionsgemisches von größter Bedeutung. Vf. beschreibt ein einfaches Verf. zur laufenden Entnahme von Proben zur SZ.-Bestimmung. (Ind. Chemist. chem. Manufacturer 24. 692—93. Okt. 1948.) GRIMME. 7210

United States Gypsum Co., Ill., übert. von: **John E. Wiss** und **Rio B. Wagner**, Columbus, O., V. St. A., *Gießen und Formen von Kunstharzmassen*. Als Formstoff dient CaSO₄-Halbhydrat oder Dihydrat. Die Kunstharzmassen, z. B. Polyvinylchlorid, werden höher erhitzt als die Temp. betragen, bei denen die Hydrate ihr W. verlieren. Dann werden die geschmolzenen MM. in die Formen gefüllt u. bis zum Erstarren unter Vakuum gehalten. Hierdurch wird rascheres Abkühlen (Wasserverdampfung) u. schnelles Erstarren ermöglicht. (A. P. 2 434 780 vom 29/1. 1945, ausg. 20/1. 1948.) SCHINDLER. 7171

Walter C. Steinkraus, Chicago, Ill., V. St. A., *Schmelzmischung* bestehend aus 10—35% Polyäthylen, 5—20% thermoplast. KW-stoff-Terpenharz, 5—50% chloriertem Diphenylharz u. 5—60% Paraffin. Die heiße Schmelze dient zum Überziehen von

Papier, Regeneratecellulose, Textilgewebe; die so erhaltenen Schichten eignen sich als Schutz, Verzierung, zur Verbesserung der dielekt. Festigkeit, als druckempfindlicher Klebstoff u. als Verzierung. Man nimmt z. B. 20% thermoplast. Polyäthyl, 3% *Polyisobutyl*, 11% thermoplast. KW-stoff-Terpenharz, 27% chloriertes Diphenylharz u. 39% Paraffin (F. 135—137° F [57.2—58,3° C]). (A. P. 2 453 644 vom 6/12. 1945, ausg. 9/11. 1948.) PANKOW. 7173

Mo och Domsjö Aktiebolag, Örnsköldsvik, Schweden (Erfinder: E. A. Westlin), *Komposition aus halogenhaltigen hochpolymeren Verbindungen und Polyäthylenoxyd*. Halogenhaltige Polymerisate, bes. Polyvinylchlorid, werden gegen eine Halogenabgabe (durch Lichteinw. u. dgl.) durch Zusatz von ca. 0,2—10%, bes. 0,5—5% Polyäthylenoxyd (Mol.-Gew. 1000—120 000, vorteilhaft 2000—2500, nach STAUDINGER) geschützt. Dieser Zusatz muß mit den halogenhaltigen Polymerisaten möglichst innig vormischt werden. Z. B. kann er in einer Lsg., die Polyäthylenoxyd gelöst enthält, emulgiert werden, worauf man die kontinuierliche Phase (W.), z. B. durch Verdampfen, entfernt. (Schwed. P. 123 588 vom 9/5. 1946, ausg. 14/12. 1948.) J. SCHMIDT. 7173

Distillers Co., Ltd., Edinburgh, C. A. Brighton, Wattford, und J. J. P. Staudinger, Ewoll, Großbritannien, *Herstellung von Polymerisationsprodukten aus Vinylidenchlorid*. Die Polymerisation von Vinylidenchlorid wird in Ggw. von *Crotonylperoxyd* als Polymerisationskatalysator unterhalb 70°, vorteilhaft bei 20—45°, in Lsg. oder in Emulsion u. gegebenenfalls unter Bestrahlung durchgeführt. Man kann in gleicher Weise auch Mischpolymerisate mit anderen polymerisierbaren Verbb. herstellen. (Schwed. P. 123 516 vom 6/2. 1946, ausg. 7/12. 1948. E. Prior. 6/2. 1945.) J. SCHMIDT. 7173

Dow Chemical Co., übert. von: Wilbur T. Stephenson, Midland, Mich., V. St. A., *Herstellen und Recken von Vinylidenchloridpolymeren*. Die geschmolzenen normalerweise kristallinen Vinylidenchloridpolymeren werden zu Schläuchen gespritzt, die in z. B. W. unterkühlt werden, während in dem Schlauch sich eine Fl. wie Öl befindet. Der Schlauch wird zwischen einem Quetschwalzenpaar gepreßt, dann mit Preßluft aufgeblasen, so daß er sich in Längs- u. Querrichtung reckt, zwischen einem weiteren Quetschwalzenpaar erneut gepreßt u. gegebenenfalls zu Filmen aufgeschnitten. Genannt sind Mischpolymerisate aus 85 bzw. 75% Vinylidenchlorid u. 15 bzw. 25% Vinylchlorid mit 7% Di-(α -phenyläthyl)-äther als Plastiziermittel. (A. P. 2 452 080 vom 13/1. 1947, ausg. 26/10. 1948.) PANKOW. 7173

Firestone Tire & Rubber Co., Akron, O., V. St. A., *Stabilisieren von Polyvinylidenchlorid*. Man setzt den Harzen zum Schutz gegen Zers. durch Fe-Verbb. geringe Mengen von *Polyglykolen*, prim. u. sek. aliph. Alkoholen mit mehr als 2 OH-Gruppen oder Kondensationsprodd. dieser Alkohole mit sich selbst, Glykolen oder Polyglykolen oder partielle Ester oder Aether der vorgenannten Verbb. zu. Als Beispiele sind genannt bes. Polyglykole, wie *Tetraäthylenglykol*, *Mannit*, *Sorbit*. (Schwed. P. 122 576 vom 4/4. 1946, ausg. 31/8. 1948. A. Prior. 9/4. 1945.) J. SCHMIDT. 7173

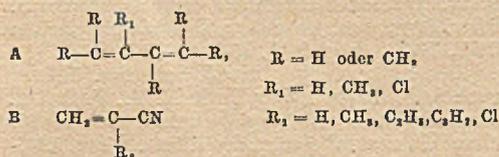
Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: Carl B. Havens, Hope, Mich., V. St. A., *Lichtstabilisator für Polyvinylidenchlorid* oder mindestens 10% Vinylidenchlorid enthaltende Polymere bestehend aus *2-Oxy-5-chlorbenzophenon-2'-carbonsäure*, die in Mengen von ca. 1—5 Gew.-% angewandt wird. (A. P. 2 455 674 vom 8/12. 1947, ausg. 7/12. 1948.) PANKOW. 7173

International General Electric Co., Inc., New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: G. J. Bohrer), *Polyvinylhalogenidkomposition, bestehend aus Polyvinylhalogenid und einer geringen Menge eines Tetrachlorphthalsäurediesters von Octylalkohol*. Bes. werden *Di-2[äthylhexyl]-tetrachlorphthalat* u. *Di-[n-octyl]-tetrachlorphthalat* als Zusätze verwendet. Als Polyvinylchloridkomponente können auch Polyvinylchlorid-Polyvinylester-Mischpolymerisate verwendet werden. Zusätzlich können die MM. noch Stoffe zur Wärmestabilisierung enthalten, z. B. Bleiglätte. Die Zusätze wirken sowohl als Plastifizierungsmittel wie auch zur Erhöhung der Wärmestabilität. Filme aus diesen MM. zeichnen sich durch gute Elastizität u. bes. Zugfestigkeit aus. (Schwed. P. 123 201 vom 28/12. 1946, ausg. 9/11. 1948. A. Prior. 15/1. 1946.) J. SCHMIDT. 7173

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland (Erfinder: E. A. J. Mol und A. E. Korvezee), *Entfärben von Formstücken aus Polyvinylhalogeniden*. Die Gegenstände, z. B. Folien aus *Polyvinylchlorid*, werden zunächst in einem Lösungsm. aufgequollen, dann mit ca. 20—30%ig. H₂O₂ gebleicht. (Schwed. P. 122 575 vom 31/8. 1945, ausg. 31/8. 1948, Holl. Prior. 31/8. 1944.) J. SCHMIDT. 7173

Firestone Tire & Rubber Co., Akron, O., V. St. A., (Erfinder: R. J. Reid), *Selbsttragender Film aus Polyvinylchlorid*. Auf eine Unterlage trägt man durch Gießen einen

Film einer Kautschukmischung auf, die in Dispersion enthält 1. ein Polymerisat oder Mischpolymerisat von *Vinylchlorid*. 2. Mischpolymerisate aus Verbb. A (10—90%) u.



Verbb. B (90—10%). Die Menge der 2. Komponente soll 50—300% der 1. betragen. Die Filme werden dann getrocknet u. bei 135 bis 175° gehärtet, abgekühlt u. von der Unterlage gelöst. Als Beispiel für 2. ist ein Mischpolymerisat aus *Butadien* mit 25—50%

Acrylnitril, als Mischpolymerisat 1 von *Vinylchlorid* wird ein solches mit 5—15% *Vinylidenchlorid* verwendet. Die Filme zeichnen sich durch Festigkeit, Biegsamkeit u. Dehnbarkeit aus u. sind durchscheinend. (Schwed. P. 122 577 vom 17/5. 1946, ausg. 31/8. 1948. A. Prior. 19/5. 1945.) J. SCHMIDT. 7173

Chessie E. Rehberg, Glenside, und Charles H. Fischer, Abington, Pa., V. St. A., *Herstellung und Polymerisation von Acrylsäureestern ungesättigter Alkohole* durch Umesterung von Methyl- oder Äthylacrylat in Ggw. eines Katalysators (Al-Alkoholat) u. eines Polymerisationsverhinderers. Der freiwerdende Alkohol, wie Methanol, wird zweckmäßig nach Zusatz eines KW-stoffs, wie PAe. (Kp. 50—65°), abdestilliert. — 258 g Methylacrylat, 2 Allylalkohol, 10 Hydrochinon u. 2 p-Toluolsulfonsäure werden am Rückfluß erhitzt, bis die Temp. im Destillationskolben auf 62—63° (Kp. des Methanol-Methylacrylat-Gemisches) fällt; die azeotrop. Mischung wird langsam im Tempo der Methanolbildg. abdest., dann wird überschüssiges Methylacrylat abdest. u. schließlich *Allylacrylat* bei 120—125°. *Allylacrylat* hat Kp. 122°, Kp.₄₀ 47°, n_D²⁰ 1,4320, D.₄²⁰ 0,9441; *Methylacrylat* Kp.₂₈ 57°, n_D²⁰ 1,4385, D.₄²⁰ 0,9275; *Crotylacrylat* Kp.₂₃ 60°, n_D²⁰ 1,4422, D.₄²⁰ 0,9344; *Citronellylacrylat* Kp.₁₁₁ 108°, n_D²⁰ 1,4500, D.₄²⁰ 0,8879; *Geranylacrylat* Kp.₄₇ 112°, n_D²⁰ 1,4748, D.₄²⁰ 0,9144; *Oleylacrylat* Kp.₃₃ 150—156°, n_D²⁰ 1,466, D.₄²⁰ 0,882; *Cinnamylacrylat* Kp.₄ 131°, n_D²⁵ 1,5508, D.₄²⁰ 1,0495; *β-Chlorallylacrylat* Kp.₂₉ 74°, n_D²⁰ 1,4600, D.₄²⁰ 1,1243; *γ-Chlorallylacrylat* Kp.₃₄ 87°, n_D²⁰ 1,4680, D.₄²⁰ 1,1385; *Methylvinylcarbinylacrylat* Kp.₉₇ 71°, n_D²⁰ 1,4283, D.₄²⁰ 0,9120. — Diese Monomeren können für sich in bekannter Weise polymerisiert werden oder anderen Monomeren in geringen Mengen zugesetzt werden. Sie bilden stark vernetzte u. daher unlösl. u. unschmelzbare Verbb., z. B. 1% *Allylacrylat* in *Methylacrylat* (dagegen geben 1% *Oleyl*-u. *Citronellylacrylat* keine solche Vernetzung); auch durch Zusatz von CCl₄ oder Mercaptanen wie Dodecylmercaptan kann man die Neigung zur Vernetzung verringern. Man kann die Polymeren halogenieren (Verbesserung der Feuerfestigkeit) oder mit S u. eventuell Kautschukvulkanisationsbeschleunigern vulkanisieren. (A. P. 2 458 647 vom 15/7. 1944, ausg. 21/12. 1948.) PANKOW. 7173

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: Pliny O. Tawney, Passaic, N. J., V. St. A., *Mischpolymerisation von Acrylsäureestern und 2.5-Dimethylhexadien-(1.5)*. Man polymerisiert *Acryl*- oder *α-Alkylacrylsäureester* mit 2.5-Dimethylhexadien-(1.5) (I) in den verschiedensten Mengenverhältnissen bei Temp. bis zu 120° in Ggw. von Peroxyden zu lösl. Harzen, die durch längeres Erhitzen bes. oberhalb 250° oder durch Erhitzen mit anderen polymerisierbaren Verbb. mit einer Äthylenbindung, wie *Methylacrylat*, *Diäthyl*-, *Diallylfumarat*, in unlösl. u. unschmelzbare Harze übergehen. Man kann die Polymeren auch in I lösen u. die Lsgg. verarbeiten, da I allein nur unbedeutend polymerisiert. Im allgemeinen nehmen Erweichungspunkt u. Mol.-Gew. mit wachsendem Anteil an I ab. — Man erhitzt eine Mischung aus 25,8 (Gew.-Teilen) *Isobutylacrylat* u. 187,7 I mit 4,48 60%ig. tert. Butylhydroperoxyd-Lsg. 1 Tag am Rückfluß, dest. den größten Teil des Monomeren ab, fällt in einer Mischung aus 80 Gew.-% Methanol u. 20 Gew.-% W. löst in Aceton u. fällt erneut. Das Mischpolymerisat (J.Z. Wiyt 87,5) enthält 57,3 Gew.-% *Isobutylacrylat* u. 47,2% I. 8 davon werden in 2 *Methylacrylat* gelöst u. in der Form mit 0,2 Benzoylperoxyd 15,2 Stdn. bei 60° u. 2 Stdn. bei 120° erhitzt. Klares, farbloses, zähes in Aceton lösl. Harz. (A. P. 2 452 700 vom 29/6. 1946, ausg. 2/11. 1948.) PANKOW. 7173

Aktiebolaget Standard Radiofabrik, Ulvsunda, Schweden (Erfinder: B. H. Kress), *Herstellung von Formkörpern durch Polymerisation von Styrol*. Man polymerisiert *Styrol* unter Zusatz von Stoffen, die die Eigg. des Prod. derart ändern, daß es härter wird. Als solche Zusatzstoffe werden Polyester von mehrwertigen aliphat. Alkoholen (mindestens 3 OH-Gruppen) mit *α,β*-ungesätt. Carbonsäuren verwendet. Geeignet sind vor allem: *Trizimtsäureglycerid* (I), *Tri-[2-furylacrylyl]-glycerid* (II), *Tetrazimtsäuremannitid* (III), in Mengen von 0,05 bis 20%, bes. 0,05—5% bezogen auf *Styrol*. I wird

aus 92 (Teilen) Glycerin, u. 500 Zimtsäure in Ggw. von etwas p-Toluolsulfonsäure hergestellt. F. 80—82°. Für II wird F. 70° u. für III ca. 50° angegeben. Die Harze werden bei ca. 130—140° gehärtet. Sie sind farblos bis hellgelb, gegen Wärme u. Lösungsmittel beständig u. zeigen gute elektr. Eigg., bes. im elektr. Feld bei ultrahohen Frequenzen. (Schwed. P. 123 202 vom 16/2. 1947, ausg. 9/11. 1948.)

J. SCHMIDT. 7173

Neville Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: Andries Voet, New York, N. Y., V. St. A., *Reinigen sulfonierter Cumaron-Indenharze von Asche*. Die bei der Verkokung von Kohle anfallenden Leichtöle werden mit H₂SO₄ behandelt, neutralisiert u. destilliert. Diese Dest.-Rückstände sollen von Mineralbestandteilen gereinigt werden. Man behandelt sie in Lsg. mit verd. wss. Mineralsäure (H₂SO₄, auch HCl, H₃PO₄, HNO₃) unter 50°, vorzugsweise bei Raumtemp. unter Durchrühren. Man läßt absetzen u. zieht die untere wss., die Mineralstoffe enthaltende Schicht ab, worauf die obere Schicht mit W. gewaschen u. mit verd. Alkali neutralisiert wird; man dest. Öle ab (Wasserdampf-Dest.), die stabil u. geruchfrei sind. Das zurückbleibende Harz ist in dem ursprünglichen Lösungsm. lösl. u. hochschmelzend u. enthält sulfonierte Cumaron-Inden-Polymere. (A. P. 2 445 193 vom 7/12. 1943, ausg. 13/7. 1948.)

PANKOW. 7173

Paul D. Watson, Arlington, Va., V. St. A., *Herstellung von Kunstharzen durch Kondensation von Polymilchsäuren (I) u. trocknenden Ölen (II)*, wobei 35—70% I, 20—50% II u. eventuell 10—15% polymerer Olefin-KW-stoffe, polymerer Cycloparaffine, oder öllösl. Phenol-HCHO-Harze oder Melamin-HCHO-Harze u. 5% Maleinsäureanhydrid u./oder Fumarsäure oder 10% dunkler Olefine (sog. Petropole) angewandt werden u. Harze vom Mol.-Gew. 1200—1400 entstehen. — 120 (Gew.-Teile) I u. 25 Ricinusöl werden unter N₂-Durchleiten 90 Min. erhitzt, wobei die Temp. stufenweise von 105 auf 228° erhöht wird; man setzt 25 Leinöl u. dann 2 akt. Bauxit u. hält 25 Min. bei 228°, gibt 5 Maleinsäureanhydrid zu u. nach 20 Min. 5 Fumarsäure bei 236°, steigert in 15 Min. auf 255° u. gibt 20 polymere Olefine (Petropole) zu, hält 40 Min. bei 255—260°, erhitzt 25 Min. auf 266—269°, wobei die Viscosität plötzlich ansteigt, kühlt schnell u. gibt Xylol zu dem heißen Harz. Die Lsg. wird mit Trocknern auf *Überzüge u. Klebmittel* verarbeitet, die gute Klebkraft u. Biegsamkeit aufweisen. Auch Herst. von *Dichtungen u. Röhren*. (A. P. 2 449 828 vom 27/5. 1944, ausg. 21/9. 1948.)

PANKOW. 7177

Calico Printers' Association Ltd., Manchester, England, *Herstellung eines hochpolymeren, linearen Esters* durch Rk. eines Terephthalsäurearylestere mit Äthylenglykol (I) (zweckmäßig bei Temp. > F. des Gemisches u. > Kp. des frei werdenden Phenols (II), jedoch < Kp. des I) unter Abdest. des II, gegebenenfalls mit Katalysatoren (Li, K, Na, Sb, Pt u. a.), bis sich der Terephthalsäureglykolester gebildet hat, der so lange über seinen F. erhitzt wird, bis das hochmolekulare Prod. Fäden zieht, die sich kalt strecken lassen. Das hochpolymere *Äthylenterephthalat* hat F. ca. 255°, kristalliner Stoff. Man erhitzt 6 (Teile) Diphenylterephthalat, 2,4 I u. 0,005 K₂CO₃ im O₂-freien N₂-Strom 1 Stde. auf 197° u. erhöht die Temp. in 30 Min. auf 280° u. hält 5 Stdn. bei einem Druck von 1 mm Hg. (Schwz. P. 254 542 vom 19/7. 1946, ausg. 16/12. 1948. E. Prior. 20/7. 1945.)

PANKOW. 7177

Harvel Corp., übert. von: Mortimer T. Harvey, South Orange, N. Y., V. St. A., *Kondensationsprodukte aus Acrolein und Acajounußschalenöl*, dessen Destillaten, Destillationsrückständen oder Polymeren in Ggw. von sauren oder alkal. Kondensationsmitteln bei höherer Temp. im Verhältnis 1:10 bis 2:1, wobei schmelzbare Rk.-Prodd. entstehen, die durch 2tägiges Erwärmen auf 105° unschmelzbar werden. Die Rk.-Prodd. zeigen Schlagfestigkeit, gute Haftung an Metall, gute Biegsamkeit, hohe Wärmefestigkeit u. dienen als Plastiziermittel für *Kautschuk*, Buna, u./oder Äthylcellulose, als Imprägnier- u. Belagmaterial für Holz, Stein, Metall, Gewebe, Asbest in Bremsmitteln, für elektr. Spulen, Magnete, Leiter, für Papier, als Zusatz zu *Phenol-, Furfurylalkohol-HCHO-Harzen*, *Furfurylalkoholglyoxalharzen*. — 300 g Acajounußschalenöl (I) (leicht sauer) u. 60 g Acrolein werden gemischt u. 1 Tag stehen gelassen. Man erhitzt auf 125°, bis eine melasseartige viscosa M. entstanden ist. Sie kann mit Mineralsprit zu einem Imprägnierfirnis verd. u. nach Anwendung durch 2tägiges Erhitzen auf 105° in einen trocknen, festen, unschmelzbaren Überzug überführt werden. Man kann auch gleichzeitig Phenole inkondensieren, indem man etwa eine Mischung aus 348 (Teilen) Phenol (92°), 320 I-Dest., 240 Acrolein u. 18 NH₃ 2 Stdn. auf ca. 100° erhitzt u. dann unter Vakuum entwässert. (A. P. 2 452 374 vom 30/8. 1944, ausg. 26/10. 1948.)

PANKOW. 7177

E. Hene, London, England, *Herstellung von synthetischen Harzen*. Man vermischt fl., nichtpolymerisierbare KW-stoffe mit einem Kp. über 250° mit einer wss. Lsg. von

Formaldehyd u. einem der folgenden Derivv. von Cyanamid, nämlich Harnstoff, Thioharnstoff, Dicyandiamid, Dicyandiamidin u. Thiodyandiamidin u. erhitzt das Gemisch so hoch, daß eine exotherme Rk. zwischen den Komponenten auftritt. Hierbei wird ein homogenes Gemisch erhalten. Dieses wird abfiltriert u. durch erneutes Erhitzen stabilisiert u. wasserfrei gemacht. Man kann entweder bei der 1. oder bei der 2. Stufe Füllstoffe, bes. Holzmehl, ferner Plastifizierungsmittel, bes. Kartoffelmehl, Trikresylphosphat oder Ca-Stearat zusetzen. Die KW-stoffe sollen vorzugsweise paraffinreich sein u. ihre Menge ca. 75—150% des Cyanamidderiv. betragen. Formaldehyd wird im Überschuß zum Cyanamidderiv. angewendet. Man kann vor der 2. Stufe auch andere Harze, wie Harnstoff-Formaldehyd, Phenol-Formaldehyd-, Furan-Formaldehyd-, Furfural-Formaldehyd-Harze oder auch phenolartige Stoffe oder Cyanamid oder Melamin zusetzen. Die Nachbehandlung erfolgt z. B. bei ca. 80—120°, oder die Nachhärte bei 130—160° u. unter erhöhtem Druck. (Schwed. P. 123 111 vom 30/4. 1946, ausg. 26/10. 1948.) J. SCHMIDT. 7181

William Walker & Sons Ltd., J. R. Alexander, D. Burton und F. Hausmann, Bolton, England (Erfinder: J. R. Alexander, D. Burton und F. Hausmann), *Aminoformaldehydharze, die durch Lactale weichgemacht sind*. Man vermischt die fertigen oder auch die erst teilweise kondensierten Aminoformaldehydharze, bes. Harnstoffformaldehydharze mit Na-, K- oder NH₄-Lactaten. Die Menge der Lactate kann in weiten Grenzen schwanken u. richtet sich nach dem Verwendungszweck. Bei *Lederklebemitteln* genügt ein Zusatz von ca. 2%, während *Formpulver, Oberflächenmittel* u. *Formmehle* größere Mengen z. B. 20% u. daneben noch Füllstoffe, wie Holzmehl, enthalten. — Z. B. stellt man zunächst eine 50%ig. wss. Lsg. von Harnstoffformaldehydharz her, indem man 1 (Mol) Harnstoff u. 2,7 Formaldehyd bei 100° 1 Stde. bei p_H 7,5 u. dann 1 Stde. bei p_H 4,5 kondensiert. 10 (Teile) dieser Lsg. werden mit 6 wss. Na-Lactat-Lsg. (50%ig) versetzt u. unter vermindertem Druck 3 Tage bei 30° getrocknet. Das Prod. ist glasklar u. neigt nicht zu Ribbildung. (Schwed. P. 123 200 vom 9/1. 1946, ausg. 9/11. 1948.) J. SCHMIDT. 7181

American Cyanamid Co., New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: H. P. Wohnsiedler und W. M. Thomas), *Herstellung von kolloidalen wäßrigen Lösungen von partiell polymerisierten positiv geladenen Aminotriazin-Aldehydkondensationsprodukten*. Nichtpolymerisierte Aminotriazin-Aldehydkondensationsprodd., wie *Melamin (1)-Formaldehyd-Harze, Ammelin-Formaldehydharze* oder Harze aus *Formaldehyd* u. *Guanaminen*, werden in W. gelöst, die Lsgg. auf einen p_H-Wert von ca. 0,5—3,5 eingestellt u. dann soweit polymerisiert, daß die Teilchen eine Mol.-Größe im Bereich des koll. Gebietes erreichen. Man kann auch vorher entsprechend teilweise polymerisierte Prodd. in den genannten sauren Lsgg. lösen. In diesen Lsgg. weisen die koll. Teilchen eine positive elektr. Ladung auf u. wandern bei der Elektrophorese zur Kathode. Mit diesen Lsgg. lassen sich äußerst feine Überzüge auf Metallflächen oder negativ geladenen Cellulosefasern erzeugen. Beim Zusatz zu Papier erhöhen sie die Naßfestigkeit. Zur Bldg. optimaler Verhältnisse müssen das Verhältnis von Aminkomponente zum Aldehyd sowie die Säuremenge genau aufeinander abgestimmt werden. — Z. B. liegt das Optimum bei ca. 2—2,5 (Mol) Formaldehyd je 1 I, wobei ca. 0,7—1,3 HCl je 1 I zugesetzt werden, was einem p_H-Wert von 1,5 für eine 15%ig. Lsg. entspricht. Bei anderen Säuren liegen die Werte etwas anders, z. B. soll bei Ameisensäure der p_H-Wert bei 3 liegen, was einem Zusatz von 1,6—2,5 (Mol) Ameisensäure je 1 I entspricht. (Schwed. P. 122 904 vom 31/7. 1943, ausg. 5/10. 1948. A. Prior. 31/7. 1942.) J. SCHMIDT. 7181

Soc. Rhodiaceta, Paris, Frankreich, *Plastischer Kunststoff, wie Superpolyamid*. Man mischt in den Kunststoff Polyäther eines Polyphenols der Formel C₆H_{6-x}(OR)_x (R = gleiche oder verschied. aliph. Reste; x ganze Zahl ≤ 2). Genannt sind *Hydrochinondimethyl-, -methyläthyläther (1), Resorcindimethyl-, Oxyhydrochinontrimethyläther*. Herst. von Kunstleder aus Mischpolyamid, z. B. aus Hexamethylen diammoniumadipat u. ε-Caprolactam, I, N-Äthyl-p-toluolsulfamid u. Ruß. (Schwz. P. 254 541 vom 3/7. 1946, ausg. 16/12. 1948. F. Prior. 3/7. 1945.) PANKOW. 7181

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

M. Hublin, *Die Entwicklung der Kautschukindustrie*. Vortrag. (Mém. Soc. Ing. Civils France 101. 238—50. März/April 1948.) OVERBECK. 7220

M. Lapadu-Hargues, *Die Kautschukpflanzungen*. Vortrag über die Kautschukplantagen in den französ. Kolonien in Hinterindien. (Mém. Soc. Ing. Civils France 101. 226—37. März/April 1948.) OVERBECK. 7222

W. G. Wren, *Anpflanzung und Herstellung von Rohkautschuk und Kautschukmilch, einschließlich Guttapercha, Balata, Chicle und Jelutong. Anwendungen dieser Produkte*.

Übersicht über den Anbau von Hevea, ihre Züchtung u. Düngung, die plantagenmäßige kontinuierliche Gewinnung von Rohkautschuk durch Koagulation in Bandform, die verschied. Methoden der Latexkonzentrierung u. die Kautschukgewinnung aus Hevea guayanensis u. spruceana, aus Chananão u. Pan de Culher, Guayulo, Goldrute u. Kok-Saghyz. (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 12. 6—11. 1948.) PANKOW. 7222

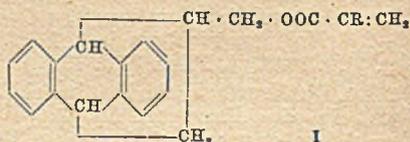
C. Falconer Flint, *Eigenschaften und Verwendung von Kautschukmilch*. Die Gewinnung der gelben u. weißen Latexfraktion, die Standardisierung des Latex für den Verbraucher, die Trocknung von Koagulaten u. die Verarbeitung von wärmeempfindlicher Kautschukmilch bes. auf Schaumkautschuk werden besprochen. (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 12. 13—16. 1948.) PANKOW. 7222

R. Thiollot, *Andere verstärkende Füllstoffe für Kautschuk als Ruß. Ihr Einfluß auf die Vulkanisation*. Vf. bespricht die Herst. u. Eig. der in der Kautschukindustrie verwendeten weißen verstärkenden Füllstoffe auf Silicat-, Kieselsäure-, Calciumcarbonat-, Kaolin- u. Tonerde-Basis sowie die Verstärkung mit Phenolharzen. Von keinem dieser Füllstoffe wird die verstärkende Wrkg. der Channel-Ruße erreicht, doch besitzt die Kautschukindustrie ein Sortiment nicht oder nur gering färbender Füllstoffe mit deren Hilfe helle Mischungen mit befriedigenden mechan. Eig. hergestellt werden können (Ind. chim. belge 13. 83—85. Mai/Juni 1948. Paris. Soc. Francolor.)

SCHNELL. 7226

Cecil Albert Curtis, Manchester, und **Douglas Sanford Stephens**, Cheadle, England, *Herstellung von kautschukartigen Massen* durch Rk. von Thioaldehyd (Thioform-, Thioacetaldehyd) mit $\frac{1}{4}$ —12, vorzugsweise 1—3 Atomverhältnissen S pro Atomverhältnis gebundenem Sim Thioaldehyd. Man kann die Rk. in Ggw. eines Stoffes wie MgO durchführen, der Agglomeration des Prod. verhindert, so daß ein Latex entsteht. Latex kann auch durch Emulgierung des fertigen Prod. erhalten werden. Das Reaktionsprod. wird mit einem sauren Kondensationsmittel wie H₂SO₄ oder AlCl₃ behandelt. Behandeltes wie unbehandeltes Reaktionsprod. sind in Mineralölen u. Kautschuklösungsm. außer CS₂ unlösl., gegen Säuren (auch HNO₃, H₂CrO₄) fest. Man kann es mit Kautschuken oder Faktis, S u. Harzen mischen u. härten. — 164 (Gew.-Teile) 40%ig. HCHO-Lsg. werden mit Borax auf pH 7 eingestellt u. H₂S bei 15—20° bis D. 1,13 eingeleitet. Hierzu gibt man 90 S u. 30 Borax, kocht (pH 8,6) am Rückfluß, bis die Wasserschicht klar ist (pH 8). Elast. grüngelbe plast. M. (I). 100 I können bei 100° mit 100 97%ig. H₂SO₄ $\frac{1}{2}$ Stde. gerührt werden. Zähes elast. kautschukartiges Material. Oder man kann in 100 I 60 Ruß u. 10 ZnO einwalzen u. bei 135° 1 Stde. unter 930 lbs/sq. in. heizen oder die Mischung zu dünnen Fellen auswalzen, die bei 110° auf Textilien kalandert u. dabei vulkanisiert werden. Öltuch. Ähnlich können Fe-Rohre unwickelt werden. (A. P. 2 454 635 vom 15/8. 1947, ausg. 23/11. 1948. E. Prior. 4/9. 1942.) PANKOW. 7225

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: **Earl W. Gluesenkamp** und **Alfred B. Craig**, Dayton, O., V. St. A., *Kunstkautschuk durch Mischpolymerisation von Butadienen (40—90%) und α -Oxymethyläthano-9,10-dihydroanthracenacrylaten oder -methacrylaten* der Formel I, worin R H oder CH₃ bedeutet. — 97 g α -Oxymethyl-9,10-ä hano-



9,10-dihydroanthracen, 49 g Methacrylsäure, 1 g Hydrochinon, 400 cm³ Bzl., 1 g Benzolsulfonsäure u. 1 cm³ konz. H₂SO₄ werden am Rückfluß unter Abtrennung von 7,2 cm³ W. 24 Stdn. erhitzt. Man wäscht die Lsg. mit W., H₂CO₃-Lsg. u. W., verdampft Bzl., gießt die konz. Fl. in Hexan u. filtriert. Man erhält Kristalle. 75 g des Esters, 225 g Butadien, 750 cm³ dest. W., 15 g Na-Stearat, 0,9 g K₂S₂O₈, 1,5 g Dodecylmercaptan werden in der 1,6 l-Bombe bei 50° bewegt, bis der Druck auf 25 lbs/sq. in. gefallen ist, u. mit 0,1% Hydrochinon stabilisiert. Man löst 4,5 g Aceton-p-aminodiphenyl-Reaktionsprod. (II) in 25 ml Bzl., rührt zu 0,75 g Seife in 75 cm³ W. u. gibt die Emulsion zu dem Polymerisatlatex, der durch Zusatz der gleichen Menge einer Lsg. aus 189 g NaCl, 1330 ml dest. W., 1,64 ml Eisessig, 1,64 Al₂(SO₄)₃ u. 300 ml Isopropylalkohol koaguliert wird. Das Koagulat (100 Gew.-Teile) wird mit 40 Ruß, 3 ZnO, 1 Stearinsäure, 1 II, 2 S u. 1,2 N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid gemischt u. 90 Min. bei 142° vulkanisiert. Es zeigte höhere Festigkeit u. Dehnung als ein analog hergestelltes Butadien-Styrol (75 : 25)-Mischpolymerisat. (A. P. 2 454 737 vom 4/12. 1947, ausg. 23/11. 1948.) PANKOW. 7225

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Main (Erfinder: **S. Schneider**), *Konzentrieren von wässrigen Dispersionen von hochmolekularen organischen Stoffen, z. B.*

von *Latex*. Die Dispersionen werden beim Erstarrungspunkt oder noch tieferen Temp. so stark durchgewirbelt, daß die ganze M. in Schaum verwandelt wird. Man läßt den Schaum sich absetzen, wobei eine dünne wss. Phase u. eine konz. Dispersionsphase gebildet werden. Diese werden voneinander getrennt. Die Überführung in Schaum erfolgt vorteilhaft durch schnelllaufende Rührer mit Umlaufgeschwindigkeiten von mindestens 150 cm/sec., besser mit 220—400 cm/sec. Nach dem Beispiel wird eine bei 10° erstarrende Dispersion mit 22% *Butadienkautschuk* bei 5° in Schaum übergeführt u. dann wie oben getrennt. Die konz. Kautschukphase enthält 42,8% Butadienkautschuk. (Schwed. P. 123 301 vom 21/12. 1942, ausg. 16/11. 1948.) J. SCHMIDT. 7225

Helsingborgs Gummifabriksaktiebolag, Helsingborg, Schweden (Erfinder: O. Stelling), *Herstellung von Kautschukprodukten mit Füllstoffen, die mit organischen Si-Verbindungen behandelt wurden*. Man verwendet als Füllstoffe für Kautschuk MM., die chem. gebundenes oder freies W. oder auch NH₃ oder Amine enthalten u. vor dem Zumischen zum Kautschuk mit organ. Si-Verbb. behandelt wurden. Es bilden sich bei dieser Vorbehandlung auf den einzelnen Füllstoffkörnchen dünne, gegebenenfalls monomol. Häutchen aus mehr oder minder polymerisierten Siloxanen. Derartige Füllmassen erhöhen die Reibfestigkeit, Härte u. Gleitfestigkeit der vulkanisierten Kautschukprodukte. Ausführungsbeispiele. (Schwed. P. 123 381 vom 30/10. 1946, ausg. 23/11. 1948.) J. SCHMIDT. 7227

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Main (Erfinder: W. Graulich, W. Becker und R. Ecker), *Kautschukmischungen mit einem Gehalt von chlorierten Chinonen*. Kautschukmischungen werden mit geringen Mengen von chlorierten Chinonen, bes. 2.3-Dichlor- α -naphthochinon oder Tetrachlor-*p*-benzochinon, versetzt, um eine vorzeitige Vulkanisation z. B. beim Lagern, zu verhindern. (Schwed. P. 123 302 vom 13/9. 1944, ausg. 16/11. 1948.) J. SCHMIDT. 7227

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Marcel Guillot, *Molekularstruktur und Geruch*. Überblick über den Zusammenhang zwischen Mol.-Struktur u. einigen besonderen Arten von Gerüchen. (Ind. Parfümerie 380—84. Dez. 1948. Paris, Pharmazeut. Fakultät, Physikal. Labor.)

ROTTER. 7260

John Read, *Piperiton 1788—1933*. Vf. bringt eine allg. Übersicht über Kultur der Pfefferminze, Gewinnung des äther. Öls, seine Reinigung, Weiterverarbeitung u. den Chemismus des Öls. (Brit. Sci. News 2. Nr. 13. 2—7. 1948. St. Andrews, Schottland.)

GRIMME. 7262

—, *Destillation des Lavendelöls*. Kurze Beschreibung alter u. neuer Destillationsverfahren. (Parfümerie mod. 40. 53—54. Aug./Okt. 1948.) FREYTAG. 7262

—, *Hygienische Eigenschaften des Lavendelöls*. Allg. Schilderung der Bemühungen, im Sinne der Phytotherapie nachzuweisen, daß die äther. Öle des Lavendels hervorragende therapeut. Eigg. besitzen. (Parfümerie mod. 40. 74—76. Aug./Okt. 1948.)

FREYTAG. 7262

F. Caujolle, P. Couturier und G. Bergal, *Lavendelöle aus Quercy*. Das Departement Quercy ist seit einigen Jahrzehnten ein Zentrum der Lavendelöl-Herstellung. Im allg. wird vom 15/7. bis 20/9. geerntet. Die Dest. erfolgt mit Wasserdampf; Extraktion mit Bzl. oder PAe. wird gegenwärtig nicht durchgeführt. Bei den Pflanzen handelt es sich um *Lavandula fragrans*. Eigg. u. Zus. des Öles: D¹⁵ 0,8868—0,8927. Polarimetr. Abweichungen bei 20°: —8'16" u. —10'45". Die Mischbarkeit mit 95%ig. A. ist vollständig. Der Gesamt-Estergeh. (bor. als *Linalylacetat*): 45,3—53,6%. Gesamtalkohol-Geh.: 67,7—72,1%. Freie Alkohole 27,1—34,1%. Prim. u. sek. Alkohole 2,5—7,2%. Keton-Geh. n. etwa 1,8%. Die mit Wasserdampf dest. Lavendelöle weisen deutlichen Geruch nach Bratfrüchten auf, mit Birnennote. Dies wird durch Ester höherer Fettsäuren (*Buttersäure* usw.) mit *Linalol* verursacht. (Parfümerie mod. 40. 43—45. Aug./Okt. 1948.)

FREYTAG. 7262

Georges Igolen, *Das ätherische Öl des unechten Lavendels (Lavandinöl)*. Der unechte Lavendel, eine seit Ende des 19. Jahrhunderts bekannte Hybride (*Lavandula fragrans* \times *latifolia* CHATENIER), wird hauptsächlich im französ. Departement Le Var u. in den angrenzenden Landstrichen kultiviert. Beschreibung der Eigg. u. der chem. Zus., nach verschied. einschlägigen Veröffentlichungen. (Parfümerie mod. 40. 35—42. Aug./Okt. 1948.)

FREYTAG. 7262

Laurent Crabalona und Agnès Demeilliers, *Der Costus*. Beschreibung der Pflanze, ihre Anwendung u. Zus. des Öles daraus. (Ind. Parfümerie 3. 385—87. Dez. 1948. Etablissements Roure-Bertrand Fils et Justin Dupont.)

ROTTER. 7262

Electronized Chemicals Corp., Delaware, übert. von: **Arno Brasch**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Verbesserung der Eigenschaften von ätherischen Ölen in zerkleinerten Pflanzenteilen*, bes. Blüten, durch Bestrahlung mit Korpuskularstrahlen, bes. mit Elektronen von hoher Geschwindigkeit, welche äquivalent mehr als 1 Millionen Volt, z. B. 6 Millionen Volt, ist. Es finden dabei sehr kurze Bestrahlungsperioden von weniger als 10^{-4} Sek. statt. Die Bestrahlung findet in einem geschlossenen, luftdichten u. für Elektronen durchlässigen Behälter statt. Nach der Bestrahlung werden die Pflanzenteile in üblicher Weise extrahiert, u. man erhält dabei ein geruchlich verbessertes äther. Öl. (A. P. 2 457 203 vom 17/7. 1947, ausg. 28/12. 1948.) M. F. MÜLLER. 7263

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellen eines kosmetischen Mittels*, z. B. eines Haarwassers. Ein Alkalisalz der 2.4-Dioxy-3.3-dimethylbutyryl- β -aminobuttersäure wird mit einem für Kosmetika geeigneten Trägerstoff vermengt. Beispiel: 5,0 (Gew.-Teile) d(+)-2.4-dioxy-3.3-dimethylbutyryl- β -aminobuttersaures Na in 70 Vol. Kölnischwasser lösen u. mit 1,5 Tict. Caprici versetzen, färben u. auf 100 Vol. auffüllen. (Schwz. P. 253 416 vom 17/6. 1943, ausg. 16/11. 1948. Zusatz zu Schwz. P. 238 597.) E. PETERSEN. 7285

Novavita Akt.-Ges., Zürich, Schweiz, *Haarschutzmittel gegen Sonnen- und künstliches Licht*, gek. durch einen Geh. an einem Öl, z. B. Vaselineöl, Arachidöl, u. einem als Lichtfilter dienenden Stoff, wie Äsculinderivv. u. Methylsalicylat. (Schwz. P. 253 837 vom 15/11. 1946, ausg. 1/12. 1948.) E. PETERSEN. 7285

XV. Gärungsindustrie.

J. Bureš, *Die Erzeugung von Sulfitsprit*. Übersicht. (Chem. Obzor 23, 27—29. 29/12. 1948. B. Budweis.) STEINER. 7536

Philip P. Gray, *Der Sauerstoff und die Lagerfähigkeit des Bieres*. Eingehende Darstellung über die Wrkg. des Sauerstoffs auf die Eigg. u. die Lagerfähigkeit des Bieres. Hinweis auf die Wichtigkeit ständiger Kontrolle. (Bull. Assoc. anciens Etudiants Ecole supér. Brasserie Univ. Louvain. 44. 13—38. Mai 1948. New York, Wallerstein-Labor. GRAU. 7550

A. M. Schumakow, *Rolle der Hefen bei der Herstellung von Weinen vom Xerestyp*. Schilderung der Rolle von aeroben Hefen, die als Ergebnis ihrer Tätigkeit eine typ. Häutchenbildg. auf der Oberfläche der Weine zeigen. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 8. Nr. 4. 6—7. April 1948. Ukrain. Wiss. Forschungsinst. für Weinbereitung u. Rebenzucht.] FÖRSTER. 7554

W. M. Losa und **A. Ss. Wetscher**, *Die Klärung der Weine mit Bentoniten*. Wss. *Bentonitsuspensionen*, die zuvor mit H_2SO_4 in Ggw. von Phenolphthalein als Indicator neutralisiert sind, können mit gutem Erfolg zum Klären von trüben Weinen verwendet werden, ohne den Säuregeh. oder den Geschmack des Weines zu beeinflussen. Die verwendeten Bentonitmengen liegen durchschnittlich bei 50—100 g/100 Liter Wein, bei Weinen mit schlechtem Geschmack zwischen 200 u. 400g/100 Liter (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 8. Nr. 3. 8—11. März 1948. Krasnodar, Inst. für Nahrungsmittelind.) v. KUTEPow. 7554

E. Kielhöfer, *Tylose als Weinschönungsmittel*. Aus zahlreichen mit Tabellen belegten Verss. geht hervor, daß Tylose als Schönungsmittel bes. bei Weinen mit höherem natürlichen Gerbstoffgeh. sehr gut geeignet ist. Vorteile gegenüber Gelatine sind: geringere Anwendungsmenge, chem. u. biol. Indifferenz, gleichbleibende Eigg. u. unbegrenzte Haltbarkeit. Auch Schönungsverss. mit Kieselsol-Tylose u. Tannin-Tylose wurden durchgeführt. Die Ergebnisse waren unter Einhaltung bestimmter Voraussetzungen u. Bedingungen durchaus zufriedenstellend. (Z. Unters. Lebensmittel 88. 76—83. Jan. 1948. Trier, Weinforschungsinst. der Weinbauanstalt.) SCHINDLER. 7554

D. K. Tschalenko, *Neue Rassen von Hefen für die Obst-Beerenweinbereitung*. Verss. im Labor. u. unter techn. Bedingungen ergaben, daß fast alle reinen Kulturen aus Moosbeerenweinen abgetrennter Hefen Obst- u. Beerenwürzen schlecht vergären, während fast alle reinen Kulturen aus Obst- u. Beerenweinen abgetrennter Hefen wenig wirksam in der Vergärung von Moosbeerenwürzen sind. Reine Kulturen, die aus einem beliebigen, aus Obst oder Beeren bereitetem Wein abgetrennt sind, können mit Erfolg für die Vergärung von Würzen aus anderem Obst oder Beeren verwandt werden. Die Vergärung von Obst- u. Beerenwürzen mit abgetrennten reinen Kulturen verläuft schneller als mit wilden oder bereits verwandten Rassen. Der hierbei erhaltene Wein ist von bester Qualität. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 8. Nr. 4. 8—13. April 1948.) FÖRSTER. 7556

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

H. Cleve, *Die mechanischen Trennsysteme in der Lebensmittelindustrie*. Vortragsreferat. Überblick über die Verff. zur mechanischen Trennung in der Lebensmittelindustrie (bes. Vor- u. Nachteile der einzelnen Methoden). (Angew. Chem. Ausg. B 20. 208. Aug. 1948. Braunschweig.)
ROTHE. 7632

D. G. Merrill, *Erhitzungsverlauf bei Lebensmitteln in Glas und anderen Gefäßen*. Für das Erhitzen bei der Sterilisation von Nahrungsmitteln in Weißblechdosen gibt es eine verhältnismäßig einfache empir. Formel, die Vf. auf Glasgefäße ausdehnt. Die Formeln werden abgeleitet u. einschließlich der physikal. Konstanten ausführlich diskutiert. (Ind. Engng. Chem. 40. 2263—69. Dez. 1948.)
HÜCKSTÄDT. 7634

Paul Görling, *Der Wärmeverbrauch beim Blanchieren in Wasser und in Dampf*. Die zur Erwärmung des Blanchiergutes auf 100° benötigte Wärmemenge beim Blanchieren, Erhitzen in W. oder Dampf hängt in erster Linie von dessen Wassergehalt ab. Zur Nutzwärme kommt noch der Leerbedarf des Blanchiergerätes. Vf. berechnet beim Blanchierkessel eine mittlere Wärmeeinsparung von 59%, beim kontinuierlichen Wasserblanchier von 55%, beim kontinuierlichen Dampfblanchier von 72%. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 207—08. Okt. 1948. München, Inst. f. Lebensmitteltechnol.)
GRIMME. 7634

F. Kiermeier, *Chemische Schutzstoffe gegen Lebensmittelveränderungen*. Vortragsreferat. Die zur Hintanhaltung der Autoxydation (Fettverderben) vorgeschlagenen Stoffe werden krit. erörtert; für die Fettkonservierung hat das Propylgallat Anerkennung gefunden, während gegen die Autoxydation (Verfärbung) pflanzlicher Gewebe vor allem Mischungen aus Citronen- u. Ascorbinsäure verwendet werden. Physikal. Veränderungen (Entmischen von Emulsionen, Oberflächenschrumpfung usw.) sucht man durch Stabilisatoren (Cellulose-Ester) oder Oberflächenbehandlung zu vermeiden; dem Weichwerden von Früchten begegnet man durch Zusatz von Calciumsalzen. Als bakteriecid wirkende Stoffe verwendet man Chloressigsäure, fettsaure Salze, chlorierte u. phenylierte Phenole, vierfach substituierte Ammoniumverbb. sowie Antibiotica. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 197. Sept. 1948. München, Inst. f. Lebensmitteltechnol.)
TÄUFEL. 7634

Albert Stumpf, *Chemische Konservierungsstoffe und ihre Anwendung zur Herstellung von haltbaren Lebensmitteln*. Überblick. *Albenal* enthält Formiate, *Nipacombin* Benzoesäureester u. *Microbin* p-Chlorbenzoesäure. (Ind. Obst- u. Gemüseverwert. 33. 32—34. 25/11. 1948.)
HÜCKSTÄDT. 7634

H. Serger und A. Stumpf, *Bombagen bei Dosenkonserven*. Der Inhalt biol. bombierter Dosen (CO₂-Entw.) ist verdorben, während bei einer chem. Bombage (H₂-Entw.) das Füllgut meistens noch genießbar ist. (Vgl. auch C. 1951. I. 268) (Ind. Obst- u. Gemüseverwert. 33. 49—54. 25/11. 1948. Braunschweig, Konserven-Technikum.)
HÜCKSTÄDT. 7634

—, *Farben für getrocknete Nahrungsmittel*. Nahrungsmittel, die getrocknet werden sollen, können nicht mit Karamel gefärbt werden, da es klebrig bleibt. Es darf, wenn überhaupt nötig, nur in Pulverform zum bereits fertig getrockneten Prod. zugegeben werden. Beim Lösen oder Aufquellen in W. nimmt dieses dann die gewünschte Farbe an. (Food. Ind. 20. 127. März 1948.)
KALIX. 7638

Heinrich Meyer, *Über die Bedeutung der Natur der Eiweißsubstanzen in der Stärkeindustrie*. Zus., physikal. Eigg. u. Verff. zur Gewinnung von Kartoffel-, Mais-, Weizen- u. Reiseiweiß. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 183—87. Sept. 1948.)
THOMAS. 7646

H. W. Faisst, *Aluminium in der Lebensmittel- und Verpackungsindustrie*. Vortrags. Die physikal. u. chem. Eigg. von Al-Folie für die Lebensmittelverpackung werden aufgezählt. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 210. Aug. 1948. Singen.)
ROTHE. 7658

M. Jonard, *Einfluß von Umgebung und Sorte auf die Getreidequalität*. — *Möglichkeiten der Verbesserung*. Vf. untersuchte 5 nach Qualität gestufte Getreidegruppen im Extensimeter, den Einfl. von Boden, Anbaumeth., Klima u. biol. Faktoren auf die Eigg. der Weizensorten. N-Geh. des Bodens verbessert die Elastizität des Klebers u. vermindert sein Haltevermögen. Verschied. landwirtschaftliche Methoden haben keinen merklichen Einfl. auf die Qualität. Warmes Klima begünstigte in einigen Fällen N-Geh. u. Kleberqualität. Schädlingsbefall kann die Qualität erheblich mindern. Zur Verbesserung der Qualität regt Vf. an: 1. Einfuhr fremden Getreides guter Qualität, welches sich in Frankreich anbauen läßt, 2. Schaffung von Bastarden mit gleich großem Ertrag wie die französ. Weizen, aber mit besserer Backfähigkeit. (Bull. anciens Elèves Ecole franç. Meunerie 1948. 45—51. März—April.)
HAEVECKER. 7664

Ernst Berliner, *Die Qualität der aus den USA nach Deutschland importierten USA-Weizen*. Zur Kennzeichnung der Qualität von importiertem amerikan. Weizen wurden Feuchtklebergeh., Kleberstruktur, Kleberabbau, diastat. Kraft u. Maltosebdg. festgestellt. Die Qualitäten der Vorkriegsweizen wurden nicht erreicht. Obwohl einzelne Sorten kaum besser als deutsche sind, bedeuten sie für Müller u. Bäcker doch einen Vorteil, weil sie trockener sind, bessere Ausbeuten erbringen u. infolge höheren Klebergeh. oder kräftigerer Kleberstruktur besser backfähig sind. (Getreide, Mehl Brot 2. 145—47. Sept. 1948. Darmstadt, Forschungsinst. f. Getreidechemie.)

THOMAS. 7664

J.-B. Hutchinson, *Die Getreidetrocknung. — Einfluß der Temperatur auf die Keimkraft des Getreides*. Trocknungsverss. ergaben, daß trocknes Getreide gegen den Einfl. höherer Trocknungstemp. widerstandsfähiger ist als feuchtes Getreide. Zur Best. der tödlichen Temp. (T_1) u. der Temp., bei der Veränderungen im Getreide beginnen (T_2), gibt Vf. folgende Formeln: T_1 130,35 — 5,4 log t — 43,87 log m; T_2 122,0 — 5,4 log t — 43,87 log m, worin t die Trocknungszeit in Min. u. m den Feuchtigkeitsgeh. des Getreides bedeuten. (Bull. anciens Elèves Ecole franç. Meunerie 1948. 23—24. Jan./Febr.)

HAEVECKER. 7664

J.-D. Mounfield, *Die Getreidetrocknung*. 1. Mitt. *Die Trocknung von Manitoba*. Es wurden Verss. mit Trocknungstemp. bis zu 93° unternommen. Selbst bei den höheren Temp. wies das Mehl keine Verminderung der diastat. Kraft u. des Gashaltvermögens auf, da der Feuchtigkeitsgeh. des Getreides im Augenblick der Einw. der höheren Temp. sehr niedrig war. (Bull. anciens Elèves Ecole franç. Meunerie 1948. 21—22. Jan./Febr.)

HAEVECKER. 7664

Bergner, *Zur Beurteilung des Rohfasergehaltes von Getreideerzeugnissen*. Nach kurzer Erörterung der Begriffsbest. u. der ernährungsphysiol. Bedeutung der Rohfaser werden Vorschläge für Höchstwerte in Mühlenerezeugnissen, bes. Nahrungsmitteln aus Gerste, Hafer, Mais u. deren Abfallprodd. zur Diskussion gestellt. (Getreide, Mehl Brot 2. 141—43. Sept. 1948. Stuttgart, Chem. Landesuntersuchungsanst.)

THOMAS. 7664

Goy, *Die Bedeutung des Hafers für die menschliche und tierische Ernährung*. Hafer-nahrungsmittel entsprechen allen Forderungen an eine vollwertige Nahrung hinsichtlich Calorien, Eiweiß u. Fett. (Dtsch. Landwirtsch. 2. 167—68. Nov./Dez. 1948. Leipzig-Möckern, Staatl. Landw. Versuchs- u. Kontrollstation.)

THOMAS. 7664

A. Rotsch, *Mehl und Brot mit Bittermandelgeruch*. Bericht über die Unters. eines mit Geruchsschäden behafteten Mehles, in dem Nitrobenzol nachgewiesen werden konnte. (Getreide, Mehl Brot 2. 86—87. Juni 1948.)

HAEVECKER. 7670

P. Pelshenke und E. Drews, *Untersuchungen an Gersten- und Milo-Schleifmehlen*. Schleifmehle der Gersten- u. Milokorn-Müllerei, früher ausschließlich Futtermittel, werden heute in verschied. Industriezweigen verwendet (Brotstreckung, Herst. kochfertiger Suppen, Brennerie, Sirupgewinnung durch diastat. Verzuckerung, Würzherst., Trennmittel für Backpulver, Trägerstoff für Trockenaromen). Die Festlegung bestimmter Qualitätseigg. (Höchstwerte für Stärke, Rohfaser u. Eiweiß) wäre erwünscht, diese Werte unterliegen jedoch großen Schwankungen infolge der sehr wechselnden Zus. der Rohstoffe, der unterschiedlichen Schälverff. u. der verschied. Ausbeuten. Am zweckmäßigsten erfolgt der Einsatz der Schleifmehle in der Brennerie. (Getreide, Mehl Brot 2. 135—38. Sept. 1948. Detmold, Reichsanst. f. Getreideverarbeitung.)

THOMAS. 7670

A. Schulz, *Die Verarbeitung extrahierter Erdnußmehle in der Bäckerei*. Extrahierte Erdnußmehle enthalten neben 4% Rohfaser 50% Eiweiß. Aus Backverss. mit W Type 405 u. den gütigen Brotmehlmischungen geht hervor, daß steigende Zusätze (1—10%) eine Abnahme des Vol., ungleichmäßige Porung, unangenehmen Fremdgeschmack sowie bei hellen Mehlen Graufärbung der Krume verursachen. Höhere Zusätze als 2% sind daher abzulehnen. (Getreide, Mehl Brot 2. 110—11. Juli 1948. Detmold, Reichsanst. für Getreideverarbeitung.)

THOMAS. 7674

A. Schulz, *Die Trennmittel in der Bäckerei*. Besprochen werden Trennemulsionen, Streumehle u. Trennpulver aus Talkum, Kaolin u. Carbonaten. (Getreide, Mehl Brot 2. 95. Juni 1948.)

HAEVECKER. 7674

A. Rotsch, *Untersuchungen über die Trenn- und Backwirkung von Fett- und Wachs-Emulsionen*. Backverss. ergaben, daß die Anwendung von Fett in emulgierter Form für die Trennwrgk. u. als Backzutat vorteilhafter ist als die Anwendung in nicht emulgiertem Zustande. (Getreide, Mehl Brot 2. 96—97. Juni 1948.)

HAEVECKER. 7674

R. Geoffroy, *Das Brotproblem*. Zusammenfassendes Referat über die Brotfrage in Frankreich zu Beginn u. während des Krieges, Einfl. des Ausmahlungsgrades auf den

Vitamin B₁-Geh., Einfl. des Scutellums auf die Backfähigkeit, neuere Arbeiten über den Nährwert des Brotes, den biol. Wert der Aschbestandteile der Mehle u. Verff. zur Anreicherung des Brotes mit Vitaminen. (Bull. anciens Elèves Ecole franç. Meunerie 1948. 3—9. Jan./Febr.)
HAEVECKER. 7674

Albert Mühlhaus, *Über die Anwendung von Backhilfsmitteln bei den heutigen Mehltypen*. Vf. geht auf die wichtigsten Eigg. der Backhilfsmittel gruppenweise ein. Sie waren vor dem Kriege selbstverständliche Hilfsmittel zur Verbesserung der Brotqualität. Infolge der knappen Rohstofflage sind sie heute nur beschränkt verfügbar, doch ist der Bedarf an ihnen durch die vermehrte Verarbeitung von ausländ. Mehlen u. von schlecht backfähigen Brotstreckungsmitteln größer als früher. (Getreide, Mehl Brot 2. 160—61. Okt. 1948.)
THOMAS. 7674

O. Doose, *Brotfehler beim Backen in der Backkammer und deren Verhütung*. Das Verf. „Backen im Dampf“ ist ein großer Fortschritt in der Brotherst. u. nur von wenig Brotfehlern gefährdet. Als hartnäckigster Fehler ist dabei das „Tailenbrot“ anzusehen. Bei der Horst. von Pumpernickel ist eine Umstellung in der Rezeptur erforderlich u. das Backen in liegenden Kästen zu empfehlen. (Getreide, Mehl Brot 2. 78—79. Juni 1948.)
HAEVECKER. 7674

A. Rotsch, *Backen bei 100°*. Vgl. von bei n. Temp. u. bei 100° gebackenen Broten aus Mehltypen 1950. Geschmack u. Kruste des 100°-Brottes zeigten verschied. Fehler, die aber bei richtiger Lenkung des Prozesses im Backkammerverf. vermieden werden können. (HORLEBECK-Backverfahren.) (Getreide, Mehl Brot 2. 79. Juni 1948.)
HAEVECKER. 7674

P. Pelshenke, *Caloriengehalt des Brotes*. Vf. errechnet für das heutige Brot einen Caloriengeh. von 213, für Kriegsbrot 230, für die Vorkriegsbrote in 100 g: Roggenschwarzbrot 200, Kommißbrot 210, Roggenbrot (75% Ausmahlung) 230, Weizengroßbrot 250, Brötchen 265. (Getreide, Mehl Brot 2. 82. Juni 1948.)
HAEVECKER. 7674

Karl Rauscher, *Über Backpulver*. Inhaltlich ident. mit der C.1948. II. 546 referierten Arbeit. (Dtsch. Drogisten-Ztg. 3. 260—61. Nov. 1948.)
HOTZEL. 7676

R. Strohecker, *Gips als saurer Bestandteil von Backpulver*. Auf Grund von Backvers. u. Triebmessungen empfiehlt Vf. Gips als Säureträger (Zus.: 7,5 g Gips, 7,5 g Natron, kein Trennmittel). (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 103—05. Mai 1948. Gelsenkirchen, Inst. für Lebensmittelchemie.)
THOMAS. 7676

Chr. Dettweiler, *Neue Methoden der chemischen Kartoffelkonservierung*. Bericht über die guten Erfahrungen mit *Agermin*. (Dtsch. Drogisten-Ztg. 3. 259—60. Nov. 1948. Stuttgart-Hohenheim, Inst. f. Pflanzenschutz.)
HOTZEL. 7678

G. Jančák, *Die Eiweißstoffe der Hülsenfrüchte, besonders der Soja*. Literaturübersicht. (Chem. Obzor 23. 7—8. 30/1. 1948. Prag.)
STEINER. 7684

A. Rotsch, *Die Verarbeitung von Mais als Nahrungsmittel*. Besprechung der wichtigsten Besonderheiten in der chem. Zus. des *Mais*, aus denen sich verschied. Folgerungen für die zweckmäßigste Verwendung in Küche u. Bäckerei ergeben. — Rezepturen. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 135—38. Juli 1948. Detmold, Reichsanst. für Getreidoverarbeitung.)
THOMAS. 7686

Claudio Antoniani, Linda Federico und Marcello Missiroli, *Änderungen des Vitamin Gehaltes von kältekonservierten Eiern*. Die Unters. erstreckten sich auf die Vitamine B₁, B₂, D₂ u. E. Hierbei wurde B₁ praktisch nicht angegriffen, während B₂ nach 5 monatlicher Kältekonservierung um 20%, E um 50% zurückgegangen waren. Vitamin D₂ wird nur gering beeinflusst. Bei der Kältekonservierung nehmen B₁ u. B₂ gering ab, E um ca. 50%, D₂ wird nicht beeinflusst. Durch die sog. Stabilisierungskonservierung gehen B₂ u. D₂ gar nicht, B₁ nur gering, E um ca. 50% zurück. (Ann. Speriment. agrar. [N. S.] 2. 431—38. 1948. Mailand, Staz. sperim. del Freddo.)
GRIMME. 7754

Alfred Rotsch, *Über die Qualitätsprüfung von Eiaustauschstoffen*. Ei-Austauschstoffe sollen folgende Eigg. haben: Quellungsvermögen, Schaumbldg. beim Schlagen oder intensiven Rühren, Emulsionsbildg. u. Bindemittelwrkg. durch Koagulation. Für die Qualitätsbeurteilung sind daher back- u. kochechn. Prüfungen wichtiger als chem. u. mikroskopische. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 11—13. Jan. 1948. Detmold, Reichsanst. für Getreidoverarbeitung.)
THOMAS. 7754

A. Rotsch, *Untersuchungen von Ei-Austauschstoffen*. Analysentabellen über W., Eiweiß, Lactose, Asche in verschied. Eiaustauschstoffen u. deren backtechn. Prüfung. (Getreide, Mehl Brot 2. 91—92. Juni 1948.)
HAEVECKER. 7754

R. K. Morton und J. M. Vincent, *Einfluß von Dauer und Temperatur der Lagerung auf Farbreduktionsproben bei der Milch*. Die Unters. der ergaben Vff. bestimmte

Gesetzmäßigkeiten in der Beeinflussung der Reduktionszeit durch verschieden lange Lagerung bzw. verschieden hohe Lagerungstemp. der Milch, die in einer graph. Darst. für Methylenblau zum Ausdruck gebracht werden. Formel zur Berechnung der Reduktionszeit. Für verschied. Standardsubstanzen (Methylenblau, Resazurin) ist in dieser jeweils eine bestimmte Konstante einzusetzen. (Nature [London] 162. 415—16. 11/9. 1948. Sydney, Univ., School of Agric., Milk Res. Labor.) HÄBEL. 7756

Andre Rötzer, *Über Konservierung und Neutralisierung oder Entsäuerung von Milch und Rahm*. Es werden Konservierungs- u. Entsäuerungsmethoden für Milch u. Rahm diskutiert. Erwähnt wird die Konservierung durch HCHO, H₂O₂ (u. a. „buddisierte“ oder „Perhydrase“-Milch, Perservid, Soldona), durch reinen Sauerstoff (HORFUS- u. HORFUS-RICHTER-Verf.) u. Ozon. — Hinweis auf die Konservierungs- u. Entsäuerungsverf. durch elektr. Wellen u. Gleichstrom. — Für die Entsäuerung von Milch u. Rahm kommen (ohne Beeinflussung der Bakterienentw.) NaHCO₃, Na₂CO₃ u. Ca(OH)₂ in Frage. Zu beachten ist in allen Fällen, ob es sich um Trinkmilch oder um Werkmilch handelt. (Molkerei-Ztg. 2. 50. 14/2. 65—66. 28/2. 1948.) HÄBEL. 7756

—, *Trockenmilch gewalzt und zerstäubt*. Die beiden Verf. der Trockenmilchherst., die Walztrocknung u. die Zerstäubungs- u. Sprühtrocknung, werden kurz geschildert u. einzelne Unterschiede der Endprodd. hervorgehoben, z. B. die gute Lagerfähigkeit der Walzenmilch, dagegen die leichte Löslichkeit der Sprühtrockenmilch, da bei dieser das Milcheiweiß beim Trocknungsvorgang nicht denaturiert wird. (Molkerei-Ztg. 2. 170. 22/5. 1948.) HÄBEL. 7756

A. Lembke, *Verbesserung der Trinkmilchaufbereitung, ein Beitrag zur Hebung der Volksgesundheit*. Sammelbericht über die Entkeimung von Kuhmilch durch Behandlung mit Hitze u. UV-Strahlung sowie die verschied. Methoden der Milchvitaminisierung. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. 134—38. 3/6. 1948. Kiel.) GRIMME. 7756

Günther Heydt, *Möglichkeiten der Molkeentsalzung*. Die rationelle Verwertung der Molke setzt bei ihren verschied. Verwendungsmöglichkeiten eine Teil- oder Vollentsalzung voraus. Es werden die 3 dafür entwickelten betriebsreifen Verf. Elektro-Osmose-Verf., chem. Ausfällung u. Abfiltrierung der Milchsätze aus der entweißten Molke, Wofatit-Entsalzung, in ihrer Wirkungs- u. Arbeitsweise theoret. u. technolog. erörtert, wobei der Wofatit-Entsalzung ein bes. günstiges Prognostikum gestellt wird. (Molkerei-Ztg. 2. 245—46. 7/8. 1948.) TAUFEL. 7756

N. King und W. Fritz, *Das physikalische Bild der Butter*. Vff. haben eine Untersuchungsmeth. entwickelt, die eine genaue Prüfung des physikal. Bildes der Butter zuläßt. Im Einzelnen befaßt sich die Arbeit mit den Fettkügelchen, dem freien Fett u. der wss. Phase in der Butter. Die mkr. Unters. an den Butterölverdünnungen der 3 nach verschied. Verf. gewonnenen Buttersorten stellen diese in folgende Reihenfolge: Maschinen-, Butterfertiger- u. Alfabutter. Alfabutter läßt sich demnach am leichtesten verdünnen, weil das freie Fett prakt. aus Butteröl besteht. Die Haltbarkeit der Butter wird dagegen ausschließlich durch die Feinverteilung der wss. Phase bestimmt. (Milchwiss. 3. 2—12. Jan. 36—41. Febr. 75—82. März. 102—07. April 1948. Freising-Weihenstephan, Prüfungsamt f. Milchgeräte.) FIEDLER. 7758

—, *Kalialpeter (KNO₃), Anwendung und Wirkung*. Die durch Bakterien der Coli aerogenes-Gruppe hervorgerufene sog. Frühblähung von Käse kann durch Zugabe von 0,05% Salpeter verhindert werden. Der von den Bakterien benötigte Sauerstoff wird nicht mehr unter Gasentw. (CO₂, H₂) vom Milchzucker geliefert; sondern ohne Gasbildg. vom KNO₃. Auch die Buttersäuregärung wird durch Zusatz von Salpeter verhindert. Nachw. des NO₃-Ions durch Verreiben von etwas Käse mit einigen Kristallen Diphenylamin u. einigen Tropfen konz. H₂SO₄. (Molkerei-Ztg. 2. 525—26. 20/11. 1948.) GRAU. 7760

N. G. Ssolowjew, *Der Nährwert von Futterpflanzen*. Untersucht wurden die Bedingungen für die Anreicherung der Nährstoffe in Luzerne, grannenloser Tresse u. Wicke, wobei der Einfl. der Tiefe der Aussaat auf die Nährstoffbildg., ihre Verteilung in Blättern u. Halmen verschied. Arten, der Nährwert der 1. u. 2. Ernte u. die geograph. Einfl. geprüft werden. Der Nährwert verschied. Sorten derselben Art unterscheidet sich wesentlich voneinander. (Советская Агрономия [Sowjet. Landwirtschaftskunde] 6. Nr. 2. 45—47. Febr. 1948.) FÖRSTER. 7782

Folke Jarl, *Untersuchungen über die Haltbarkeit des Carotins in Heu*. In 3 verschied. Jahren wurden Lagerungsverss. an Heu ausgeführt u. während eines Jahres in regelmäßigen Abständen Trockensubstanz-, Rohprotein- u. Carotin (I)-Geh. bestimmt. Während die beiden ersteren in der Versuchszeit nur unerheblich variierten, sank der I-Geh. vom Spätsommer bzw. Herbst (Mittelwert 57 mg/kg Trockensubstanz) ziemlich

rasch bis etwa Anfang Dezember (49 mg/kg), blieb dann annähernd konstant bis Anfang Mai (47 mg/kg) u. fiel dann wieder ziemlich rasch (August 34 mg/kg). Darin kommt zweifellos der Einfl. der Außentemp. zum Ausdruck. Der I-Geh. der Heuernte des gleichen Jahres, aber von verschied. Landesteilen schwankte sehr erheblich, z. B. Südschweden 13 mg/kg, Mittelschweden 25 mg/kg, Nordschweden 27—42 mg/kg. Darin kommt vor allem die Verschiedenheit der Witterungsverhältnisse beim Einbringen der Ernte zum Ausdruck. — Es werden amerikan. Normwerte für den I-Bedarf von Rindvieh pro Tag mitgeteilt; er steigt von 6 mg für das 45 kg schwere Kalb annähernd proportional mit dem Gewicht auf 80 mg für die 630 kg schwere Kuh (90 mg bei Hochträchtigkeit). Unter einigermaßen n. Fütterungsverhältnissen lassen sich diese Bedarfs-werte unschwer erreichen. (Kungl. Lantbruksakad. Tidskr. 1948. Nr. 2/3. 12 Seiten Sep.)

FRANKE. 7782

E. C. Crocker, L. B. Sjöström und G. B. Tallman, *Maßstäbe für die Lebensmittelprüfung*. Als Methoden der Lebensmittelunters. kommen vor allem Sinnenprüfungen in Frage, nämlich Aussehen, Geruch u. Geschmack. Die Arbeit der Prüfer kann unterstützt werden durch Auswahl von Standardmustern. (Ind. Engng. Chem., 40. 2254—57. Dez. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.)

GRIMME. 7788

Kurt G. Wagner, *Zur Frage der Vanillinbestimmung in Nahrungsmitteln*. Während es möglich ist, Vanillin u. Äthylvanillin durch gewisse Farbrkk. voneinander zu unterscheiden, gibt es noch keine einwandfreien Methoden zur quantitativen Best. beider in Gemischen. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 251—52. Dez. 1948.)

GRIMME. 7788

Johan Ernst Nyrop, Hellerup-Kopenhagen, Dänemark, *Konservieren von gegen Oxydation empfindlichen Erzeugnissen*. Man setzt Erzeugnissen, bes. ungesätt. Kohlenstoffverb., oxydierbare Aromastoffe u. namentlich Fettstoffe, Carotinoide, Vitamine, Extraktstoffe, z. B. Kaffee-Extraktstoffe, Chlorophyll, Xantophyll, Lykopin, Hormone usw. enthaltenden *Lebensmitteln* mindestens eine leicht oxydierbare, einen Phosphorsäurerest aufweisende organ. Verb. zu oder sorgt dafür, daß sie in den Erzeugnissen vorhanden ist. Es handelt sich bes. um Hexose, Pentose-, Triosephosphat, Amino-kohlenhydratphosphate, ein Phosphat einer Sulphydrylverb., Ascorbinsäurephosphat u. Riboflavinphosphat. Ein weiterer Zusatz von Verb., die die Wrkg. der organ., einen Phosphorsäurerest aufweisenden Verb. unterstützen, ist möglich. (Schwz. P. 248 788 vom 15/3. 1945, ausg. 16/2. 1948.)

MAASS. 7635

N. S. B. Patents Ltd., London, England, *Backhilfsmittel* zur Frischhaltung von Brot, Kuchen u. dgl. besteht aus einer Mischung von z. B. 28 (Teilen) Paraffinöl, 56 Paraffin u. 2 Margarine, in die nach dem Schmelzen unterhalb von 100° 268 Weizenmehl eingerührt werden. Die entstandene Paste wird abgekühlt u. nach dem Hartwerden auf einer Walzenmühle, die auf -10° abgekühlt ist, vermahlen. Zusatzmenge (auf Backmehl berechnet) ca. 3—5%. (Schwz. P. 248 470 vom 9/2. 1945, ausg. 2/2. 1948. E. Prior. 14/9. 1943.)

KRANZ. 7675

Alipro G. m. b. H., Zürich, Schweiz, *Diastasehaltiges Backhilfsmittel*. Diastasereiches Malz wird beispielsweise mit der 5fachen Menge Milch, vorzugsweise saurer Buttermilch, 1 Stde. bei 50° extrahiert. Die Treber werden mit der doppelten Menge W. 30—40 Min. bei 50—73° verzuckert u. die beiden Extrakte getrennt oder gemischt im Vakuum bei 35—45° eingedampft. Der p_H-Wert der fertigen Extrakte soll 4,8—6,0 betragen. Das Fertigprod. wird in Pastenform verwendet oder im Sprühturm getrocknet. Zusatzmenge je Hefeteig ca. 5%. (Schwz. P. 250 888 vom 3/4. 1946, ausg. 1/7. 1948.)

KRANZ. 7675

H. Pallmann und H. Deuel, Zürich, Schweiz, *Herstellung von veresterten Pektinstoffen*. Man verestert Pektinstoffe mit Alkylenoxyden, bes. Äthylenoxyd, Propylenoxyd, in wss. Lsg. oder Suspension bei gewöhnlicher oder etwas erhöhter Temperatur. Die Reaktionsprodd. werden mit Alkali, Pyridin oder anderen Basen neutralisiert. Man kann so eine vollständige Veresterung erzielen, ohne daß eine Aufspaltung von Pektinstoffen eintritt. Die veresterten Prodd. können anschließend gegebenenfalls teilweise mit Alkali verseift werden, um Pektine mit bestimmten Geh. an freier Säure zu gewinnen. (Schwed. P. 123 484 vom 21/9. 1946, ausg. 7/12. 1948. Schweiz. Prior. 11/7. 1946.)

J. SCHMIDT. 7703

Afico S. A., Lausanne, Schweiz, *Kaffee-Extrakt in Pulverform*. An Stelle der nach dem Hauptpatent zur Aromabindung verwendeten Kohlenhydrate werden dem Kaffeeauszug Polyalkohole, wie Mannit, Erythrit oder Inosit allein oder in Mischung miteinander, zugesetzt. Anschließend wird der Extrakt zu Pulver (I) versprüht. Das I ist nicht hygroskop. u. gut löslich. (Schwz. P. 250 804 vom 19/6. 1946, ausg. 1/7. 1948. Zusatz zu Schwz. P. 201 940. C. 1939. I. 5146*.)

KRANZ. 7721

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

Giorgio Balbi, Stillingiaöl. Chem. u. physikal. Kennzahlen u. Zus. von Stillingiaöl, das zum Austausch von u. zusammen mit Leinöl in Öllacken verwendet werden kann. (Ind. Vernice 2. 193—95. Aug. 1948.) SCHEIFELE. 7894

—, *Neue Verwendung von Heringsöl.* Bericht über neuere Verss. zur Verwendung von Heringsöl in der Lebensmittelindustrie, z. B. Margarinefabrikation. Am besten geeignet ist Extraktionsöl wegen seiner Geruchslosigkeit. Die Extraktionsrückstände bilden ein gutes Viehfutter. (Chem. Age 59. 790. 11/12. 1948.) GRIMME. 7898

S. S. Phatak, K. K. Dole und D. D. Karve, Kryoskopische Untersuchungen an einigen indischen Speisefetten und -ölen. Die üblicherweise mit verschiedenen Fetten durchgeführten kryoskop. Bestimmungen (reines, thiophenfreies Bzl. als Lösungsm.) liefern gut reproduzierbare Werte. Die daraus berechneten mittleren Mol.-Geww. (Büffelbutter 665—682, Kuhbutter 660—675, Erdnußöl 774—784, Sesamöl 824—833 usw.) zeigen, daß trotz unterschiedlicher Zus. (verschied. JZ., POLENSKE-Zahl, REICHERT-MEISSL.-Zahl) das mittlere Mol.-Gew. bei Butterfett auch verschiedener Herkunft nur innerhalb enger Grenzen schwankt, sich aber von den anderen geprüften Fetten deutlich unterscheidet. Verfälschungen von Büffelbutter (Ghee) mit 7—10% Fremdfett sind kryoskop. erkennbar. Bei Butterfett u. Erdnußöl sinkt das mittlere Mol.-Gew. mit zunehmender Ranzigkeit oder erhöhter SZ. ab. (J. Univ. Bombay [N. S.] 17. Sect. A. 29—39. Nov. 1948. Poona, Ferguson Coll., Chemistry Dep.) TÄUFEL. 7900

L. Ss. Chasskin, Die Organisation der Gewinnung von Fetten aus den Abfällen der Leichtindustrie. Die in der Gerberei, bes. der Pelzgerberei, anfallenden Fette werden am zweckmäßigsten durch Extraktion mit Dichloräthan gewonnen, das dann im Vakuum bei einer Temp. bis 65° vom Extrakt abgetrennt wird. Bei der Fettgewinnung aus Abwässern der Lederindustrie hat sich die Kombination von Kalkfällung u. Extraktion am besten bewährt. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 8. Nr. 4. 13—15. April 1948.) R. K. MÜLLER. 7904

American Meat Institute Foundation, übert. von: Henry R. Kraybill und Buell W. Beadle, Chicago, Ill., V. St. A., Verhinderung der Oxydation und des Ranzigwerdens von Fetten und Ölen durch Zusatz von 0,001—0,01% β,γ -Dimethyl- α,δ -bis-(3,4-dioxyphenyl)-butan u. 0,01—0,02% H_3PO_4 . Beide Zusatzmittel üben eine sogenannte synergist. Wrkg. aus. (A. P. 2 451 748 vom 20/6. 1945, ausg. 19/10. 1948.) M. F. MÜLLER. 7879

Egon Böhm und Jacques Zucker, Zürich, Schweiz, Fettspaltung. Fett wird mit W. in einem Autoklaven gemischt u. auf die erforderliche Spalttemp. erhitzt, indem man es im Kreislauf wiederholt durch mindestens einen außerhalb des Autoklaven angeordneten, beheizten Wärmeaustauscher schiebt. Nach beendeter Spaltung wird der Umlauf unterbrochen u. das Reaktionsprod. aus der Vorr. entfernt. — Zeichnung. (Schwz. P. 249 126 vom 22/5. 1945, ausg. 16/4. 1948.) LÜTTGEN. 7907

Joaquin de la Vega Samper, Spanien, Seifenersatz. Die aus Meeresalgen gewonnene Schleims substanz wird mit Ätzalkali verseift; dann fügt man dem Prod. Kolophonium (I) zu. Je nach dem Verseifungsgrad u. der Menge I erhält man fl.; halb feste oder feste Erzeugnisse. Weitere Zusatzstoffe sind Talkum, $CaCO_3$, Kaolin u. dgl. Ein Teil der Schleims substanz kann durch Fette ersetzt werden. — Beispiele. (F. P. 939 701 vom 13/1. 1947, ausg. 23/11. 1948. Span. Prior. 18/1. 1946.) DONLE. 7917

Aktiebolaget Walko, Stockholm, Schweden (Erfinder: A. L. Svanström), Polier- und Reinigungsmittel, bes. für polierte u. lackierte Metall- u. Glasflächen, bestehend aus etwa 65—75 (Teilen) W., 18—15 Terpentin-KW-stoffen, 8—15 leichtfl. Erdöl-KW-stoffen, 7—12 niedrigen Alkoholen u. gegebenenfalls 3—5 Kreide, wobei $\frac{1}{10}$ der Kreide durch Kieselgur ersetzt sein kann; ferner kann das Mittel noch etwas Benzoeharz enthalten. (Schwed. P. 123 292 vom 18/12. 1945, ausg. 16/11. 1948.) J. SCHMIDT. 7917

XVIIIa. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck usw.

K.-H. Hauck, Mechanische Eigenschaften von Kunstharzpreßholz bei hohen Temperaturen. An Stelle der früher für Furnierholz verwendeten zähl. Aufstrichleime nimmt man heute wasserlös. Phenol/Formaldehydleime, mit denen die Schichten getränkt werden. Dies Kunstharz-Preßholz muß ein spezif. Gew. von über 1,10 u. einen Harzgeh. über 8% haben. Bei erhöhten Temp. (bis 150°) wird die Biegefestigkeit mit zunehmender Temp. geringer, während Schlag- u. Kerbschlagzähigkeit zwischen +50 u. +100° ein Maximum erreichen. Der Spaltwiderstand ist von der Maßtemp. unabhängig. (Kunststoffe 38. 181—85. Sept. 1948.) FRIEDEMANN. 7952

Ja. Ss. Gallai und M. A. Rudyk, Eine Untersuchungsmethode der Wasser- und Ölaufnahme von Holzmassen. Vff. untersuchen bei einem einseitig gerichteten Flüssigkeitspreßdruck von ca. 30 kg/cm² bis 50° die W.- u. Ölaufnahme sowie die Vol.-Änderungen von Würfeln aus Holzfasernplatten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 949—53. Aug. 1948. Leningrad, Polytechn. Inst. u. Konstruktionsbüro Hydromontage.)
AMBERGER. 7952

G. O. Gadd, Trockengehalt und Schimmelgefahr von Holzschliff. Verss. des Vf. zeigten, daß Holzschliff von 75% Trockengeh. nicht mehr schimmelt. Bei weniger als 70% tritt reiches Pilzwachstum ein, offenbar deshalb, weil die relative Feuchtigkeit der Luft zwischen den einzelnen Bogenlagen 100% beträgt. Wenn man unter günstigen Bedingungen (30% relative Luftfeuchtigkeit, bei 85° C) trocknet, geht die Festigkeit nur um höchstens 3% zurück; die Falzzahl ist hierbei allerdings empfindlicher. Das Aufschlagen von Ballen mit über 70% Trockengeh. ist schwieriger. Nach 6monatiger Lagerung waren alle Proben einschließlich des lufttrockenen Schliffs schwieriger aufzuschlagen als vor der Lagerung. Weiter scheint der feuchte, beim Lagern von Pilzen durchsetzte Schliff schwieriger zerfaserbar zu sein als nicht verpilzter, trockener oder halbtrockener Schliff. (Norsk Skogind. 2. 179—83. Nr. 7. Juli 1948. Helsingfors, A.G. Zentrallabor.)
BORCHERS. 7974

M. I. Uetzki, Herstellung von Stoffen schmieriger Mahlung. Zur Herst. schmieriger Stoffe werden Basalt-Mahlzeuge oder Mahlzeuge aus ähnlichen Materialien verwendet. Vf. beschreibt die für diese Zwecke zur Verfügung stehenden Materialien sowie den Bau derartiger Holländer u. Grundwerke. Abgesehen von der Kraftersparnis bleibt die Faser länger, u. der Stoff wird schmieriger. Der Einsatz von Steinzeuggarnituren zur Mahlung von Hadern ist nicht zweckmäßig, da Knoten entstehen, welche sich schwer aussortieren lassen. (Бумажная Промышленность [Papierind.] 23. Nr. 6. 14—21. Nov./Dez. 1948.)
ЕСКЕ. 7976

Monie S. Hudson, Spartanburg, S. C., V. St. A., Schnellrocknung und gleichzeitige Imprägnierung von Holz. Grüne oder noch feuchte Schwellen, Stangen, Bretter oder sonstige Bauhölzer werden im abgeschlossenen Raum mit hoch erhitzten Dämpfen organ. Verb. (Petroleum-, Steinkohlenteerdestillate, Phenole, Kresole oder Amylalkohol, Glycerin, Anilin) behandelt u. dabei entwässert. Z. B. wird Holz mit einem Feuchtigkeitsgeh. von 70° in den Trockenraum gebracht u. Steinkohlenteerdestillatdämpfe werden eingeleitet. Der Raum wird etwa 12 Stdn. auf der Temp. des Kp. des Destillates gehalten. Die Holzfeuchtigkeit tritt als Dampf aus u. die Dämpfe mischen sich mit den organ. Dämpfen. An Hand regelmäßiger Kontrollen wird dafür Sorge getragen, daß ständig etwa 65% Steinkohlenteerdämpfe im Raum enthalten sind. Nach der abgelaufenen Zeit wird die Destillatdampfzufuhr gestoppt u. der Raum 2 1/2 Stdn. unter Vakuum gesetzt. Das Gemisch der Dämpfe wird vom Trockenraum abgeleitet, kondensiert u. getrennt, worauf das Kondensat der organ. Verb. in dem Arbeitsprozeß wieder Verwendung findet. Nach später gemachten Erfahrungen kann man den Trockenraum auch bis zu 90% mit den Dämpfen der organ. Verb. sättigen, so daß etwa nur 10% aus dem Holz ausgetriebener Wasserdampf sich jeweils im Raum befinden. (A. PP. 2 435 218 vom 26/2. 1945 u. 2 435 219 vom 17/9. 1947, beide ausg. 3/2. 1948.)

BEWERSDORF. 7953

Svenska Cellulosa Aktiebolaget, Stockholm (Erfinder: L. B. Schibbye), Entwässern von Cellulosemassen od. dgl. Man führt die Entwässerung auf rotierenden Filtern in der Weise durch, daß die noch Harze u. auch Bruchteile von Fasern enthaltenden Massen den Filtern in freiem Fall zugeführt werden, wobei das W. mit den Harzen u. den Faserbruchteilchen nach innen abgesaugt wird. Hierbei wird die Faseraufschlammung, vorzugsweise in flachem Strahl, senkrecht gegen die Filteroberfläche gespritzt, u. zwar in solcher Menge, daß sich nur eine dünne Faserschicht von ca. 0,2-bis höchstens 0,3 kg. Fasermasse je m² Filteroberfläche bildet. Man kann mehrere Aufspritzstellen vorsehen, wobei die Faserschicht jedoch jeweils vor der Aufgabe der nächsten Menge Faseraufschlammung bereits wieder abgehoben wird. (Schwed. P. 123 534 vom 22/9. 1943, ausg. 7/12. 1948.)
J. SCHMIDT. 7955

C. J. Korén, V. Aker, Norwegen, Herstellung von Bisulfidlösungen in Säuretürmen. Bei der Herst. von Bisulfidsgg. für die Zellstoffherst. werden mehrere mit CaCO₃ beschickte Türme verwendet, von denen ein Teil als Schwachsäuretürme, einige als Starksäuretürme dienen. Hierbei wird das frische SO₂-Gas auf beide Türme verteilt u. unten eingeleitet; ferner wird die Schwachsäure im Starksäureturn dem SO₂-Gas entgegengeleitet. Weiterhin wird das Abgas vom Starksäureturn ebenfalls dem Schwachsäureturn zugeleitet. Beide Türme werden entgegen der bisherigen Übung

stärker, d. h. mit ca. 3—15 m³ Säure je m² u. Stde., gegenüber sonst 1—5 m³ belastet. (Schwed. P. 123 532 vom 25/2. 1946, ausg. 7/12. 1948.) J. SCIMMIDT. 7963

André Héving, Paris, Frankreich, *Verzuckern von cellulosehaltigem Material*, bes. Holz, wobei Zucker gewonnen wird, der nicht als Nahrungsmittel verwendet werden soll. Das zerkleinerte Material wird zunächst mit einer säurehaltigen Fl. imprägniert, dann mit gasförmiger Säure, bes. HCl, im Gegenstrom behandelt, worauf die Fl. eingeeengt wird. Hierbei wird die Hydrolyse der Cellulose beendet. Die M. wird in säurehaltiger Atmosphäre getrocknet u. dabei gleichzeitig ein Teil der verwendeten Säure zurückgewonnen. — Vorrichtung. (Schwz. P. 253 947 vom 28/8. 1945, ausg. 1/12. 1948. F. Prior. 22/9. 1944.) E. PETERSEN. 7969

Textillaboratorium K. F. T., Budapest, Ungarn, *Herstellung von Cellulosederivaten* durch Umsetzung von Cellulose mit Halogenolefinen (Trichloräthylen, Trichloracetylen) in Ggw. von NaOH. Man führt die Rk. bei Temp. über 100° aus u. hydriert Nebenprod. mit Acetylenbindung zu Verb. mit doppelter oder einfacher Bindung, bes. mit atomarem H, der aus der Alkalilauge durch Zugabe von Metallspänen (Zn, Al) entwickelt wird, oder auch nachträglich. (Schwz. P. 250 659 vom 8/10. 1946, ausg. 16/6. 1948.) FABEL. 7971

Standard Oil Development Co., übert. von: Eugene Lieber, New York, N.Y., V. St. A., *Plastiziermittel* bestehend aus Verb. der Formel R_n-R'-(OR'')_m, worin R den Alkylrest eines Petroleum-KW-stoffs, R' Arylen, R'' Acyl u. m u. n ganze Zahlen bedeuten. Genannt sind *Weißölphenolacetat*, *Wachsnaphtholpropionat*, *Kerosenresorcinmonostearat* oder *-diacetat*, *Bayol-D-phenylacetat*, *Diamylphenylacetat* oder *-benzool*. (Bayol D ist ein Weißöl vom Kp. 400—500° F). Die Plastiziermittel werden vor allem zum Plastizieren von Cellulosederiv. wie *Celluloseacetat* verwendet. (A. P. 2 442 089 vom 28/8. 1943, ausg. 25/5. 1948.) PANKOW. 7971

XVIIIb. Textilfasern.

D. A. Kobyljanski und A. M. Schpajer, *Der Einfluß feuchtwarmer Einwirkung auf die physikalischen Eigenschaften des Gewebes*. Vf. untersuchen die Veränderung von Wolle u. Halbwollegeweben beim Plätten. Es wurde gefunden, daß, wenn Verbrennungserscheinungen an der Geweoberfläche auftreten, die mechan. Festigkeit bereits beeinträchtigt sein kann. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 8. Nr. 7.21—25. Juli 1948.) ECKE. 8060

R. Zinkernagel, *Identifizierung von Insektenschäden an Wolltextilien*. Schäden an Wolltextilien u. Wollgarnen rühren oft nicht von Motten, sondern von anderen Textilschädlingen her, z. B. Larven der Käferarten der Dermestiden. Die Larven der *Teppichkäfer* (Anthrenus-Arten) besitzen charakterist. Haare, deren Morphologie beschrieben wird, u. die als Leitstücke bei der Best. der Schadensursache dienen können. Um die Haare auf den Textilien zu finden, empfiehlt Vf. folgende mkr. Abklatschmeth.: Auf einen Objektträger wird ein Lack aus Nitrocellulose (in Butylacetat u. Aceton 1 : 1 gelöst) sirupdick aufgetragen. Nach dem Antrocknen wird der Objektträger auf beide Seiten der Schadstelle gepreßt u. nach dem Abheben mkr. untersucht. — 12 Abbildungen. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 3. 268—71. Aug. 1948. Basel, I. R. Geigy AG.) ZAHN. 8060

H. H. Gillman und Ray Thoman, *Das Verhalten von kunstseidenem Reifencord während der Behandlung mit Latex*. Im Laboratoriumsmaßstabe werden Verss. durchgeführt, um das Verh. zweier Arten von kunstseidenem Reifencord beim Tauchen in Latex festzustellen. Die Verss. haben gezeigt, daß sich nicht nur Kunstseide u. Baumwolle bei der Latexbehandlung verschieden verhalten, sondern daß auch zwischen Kunstseiden verschied. Herstellungsart Unterschiede bestehen. (Ind. Engng. Chem. 40. 1237—42. Juli 1948. Denver, Colo. Gates Rubber Co.) P. ECKERT. 8070

J. W. Illingworth, *Fasern und Gewebe*. Bericht über Kunstfasern, wie Terylene, (Terephthalsäure-Äthylenglykol-Kondensationsprod.), Orlon (Acrylpolymeres), Nylon u. ihre Verwendbarkeit für Cordgewebe u. Kautschuktreibriemen, Textilhilfsmittel zur Verbesserung der Eig. der Fasern, Zerreißfestigkeit u. Adhäsion für Kautschuk. Verwendbarkeit der Fasern u. Stahldraht für Reifencord. — 26 Literaturstellen. (Annu. Rep. Progr. Rubber Technol. 12. 49—52. 1948.) FRANZ. 8080

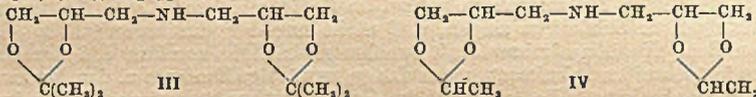
—, *Das Mipolam-Fischerhemd*. Beschrieben werden die Vorteile des Mipolamhemdes bes. hinsichtlich seiner Verwendung in der Fischerei. In einer Zahlentafel werden Vergleichsdaten für die üblichen PVC-Bekleidungsfolien u. die Spezialmipolamfolie wiedergegeben. — 2 Abbildungen. (Kunststoffe 38. 253—54. Dez. 1948.) P. ECKERT. 8080

M. Matthes, *Die Scheuerfestigkeit der Garne*. Neues Verf. für die Garnscheuerprüfung, wobei der Faden gleichzeitig auf Zug, Druck, Biegung u. Scheuerung beansprucht wird. Beschreibung des Garnscheuerprüfers „THA“. Der Scheuergütwert ist das 100fache des natürlichen Logarithmus der Doppelscheuerzahl bei einer Fadenspannung von 10% der Bruchspannung. Scheuergütwert von Kammgarn = 100, Baumwollgarn 87, Perlongarn 67, Jutegarn 30, Leinengarn 26 u. Glasfasergespinnst 10. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 3. 187–90. Juni 1948. Křešice u. Litoměřice, Textilforschungsinstit.)

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung des α - β -Di-[benzimidazolyl-(2)]-äthylens*. Man behandelt α , β -Di-[benzimidazolyl-(2)]-äthan bei erhöhter Temp. mit dehydrierenden Mitteln, bes. Ferrisalzen, wie Ferrisulfat, das man bei einer 100° übersteigenden Temp. in Ggw. von verd. Mineralsäure einwirken läßt. Die neue Verb. kann als *opt. Bleichmittel* verwendet werden. (Schwz. P. 251 643 vom 21/12. 1944, ausg. 2/8. 1948.)

BRÖSAMLE. 8027

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung eines Textilhilfsmittels*. Durch Rkk. von acetalartigen cycl. Äthern des Bis-(α , β -dioxypypropyl)-amins (I), in welchen die beiden am gleichen Propylrest hängenden O-Atome dem gleichen heterocycl. Ring angehören, mit techn. Stearinsäure (II) oder II-Anhydrid, II-Halogeniden oder II-Estern erhält man *Stearinsäure-N-bis-(α , β -dioxypypropyl)-amid* als braune, halbsteife, wasserlösl. M., die als Weichmacher, Waschmittel u. Zusatz zu chromhaltigen Azofarbstoffbädern verwendbar ist. Als I werden z. B. verwendet: Imino-di-(γ -propylenisopropylendendioxyd) (III), Kp.₁₄ 147–149°, u. Imino-di-(γ -propylenäthylidendioxyd) (IV)



Bei Anwendung von II wird bei 170–190° unter Zusatz von W. abspaltenden Stoffen wie H₃BO₃ acyliert, bei Anwendung von I-Derivv. bei 140–170°. Die Äthergruppe des so erhaltenen Acylderiv. wird mit wss. Säurelsgg. verseift. Zu einer Lsg. von 60 (Teilen) techn. II in 100 Voll. Ae. gibt man bei 0–5° unter Rühren 108 III in 1000 Ae., rührt 1 Stde. bei n. Temp. u. 1 Stde. unter Kochen. Dabei bleibt das Kondensationsprod. in Ae. gelöst u. das Hydrochlorid des Amins fällt aus. Es wird abfiltriert u. mit NaOH in das freie Amin überfiltriert. Man erhält 102 Amid als wasserunlösl., Öl aus dem man nach Lsg. in 200 A. durch 30 Min. langes Erhitzen auf 60° mit 10 Voll. 37%ig. HCl, Neutralisation mit Soda, Abfiltrieren von NaCl u. Abdest. des A. das Endprod. erhält (Schwz. P. 249 633 vom 26/10. 1945, ausg. 1/5. 1948.)

KALIX. 8029

Dunlop Rubber Co. Ltd., London, England (Erfinder: J. W. Illingworth), *Kontinuierliche Herstellung von mit Kautschuk belegten Geweben*. Das Grundgewebe (Kunstseide- oder Baumwollschnüre) wird zunächst mit einem wss. Bindemittel für unvulkanisierten Kautschuk überzogen, dann mit trockenem, vorzugsweise überhitztem Dampf (1 at) getrocknet auf dem Kalandr mit der Kautschukmasse überzogen u. vulkanisiert. Herst. von Ringen u. Riemen. Das Bindemittel soll vorzugsweise Kondensationsprodd. aus Formaldehyd mit Phenolen, bes. Resorcin oder ihre Ausgangsstoffe, enthalten. Z. B. besteht ein Bindemittel aus 66 (Teilen) *Latex* mit 60% *Kautschuk*, 5 *Resorcin*, 10 Formaldehyd (37%ig.), 5 NaOH (10%ig.) u. 1000 Wasser. (Schwed. P. 123 678 vom 28/4. 1944, ausg. 28/12. 1948. E. Prior. 28/4. 1943.)

J. SCHMIDT. 8037

Earl W. Leatherman, Akron, O., V. St. A., *Flammenschutzmittel*. Zum Flammensicher machen von Cellulosegeweben geeignete wss. Dispersionen stellt man her durch Dispergieren eines Gemisches aus Chlorparaffin, Zn-O, Olein- oder Stearinsäure u. einem Aluminiumsalz einer dieser Säuren. Das ZnO soll sich mit dem durch Wärmezers. des Chlorparaffins entstehenden HCl zu ZnCl₂ umsetzen, das W. aufnimmt u. eine feuer- u. glühichere Wrkg. ausübt. (A. P. 2 436 216 vom 28/12. 1942, ausg. 17/2. 1948.)

KISTENMACHER. 8037

Dunlop Rubber Co. Ltd., London, England (Erfinder: J. W. Illingworth), *Trocknen von Textilgut*. Textilgut, das mit wss. Imprägnierungs- oder Appretierungsmitteln, die harzartige Stoffe, bes. Kondensationsprodd. aus Phenolen bes. Resorcin u. Formaldehyd oder anderen Aldehyden enthalten, behandelt ist, wird mit trockenem Dampf, bes. überhitztem Dampf bei Atmosphärendruck getrocknet. Die so behandelten Gewebe, Garne oder Schnüre weisen keine Klebrigkeit auf. Als Beispiel ist ein Imprägnierungsmittel aus 11,4(%) *Latex* (61,5 feste Bestandteile), 1,7 *Resorcin*, 3,4 *Formaldehyd* (35,6%ig.), 1,7 *NaOH* (10%ig.) u. 81,8 W. erwähnt. (Schwed. P. 123 482 vom 1/4. 1944, ausg. 7/12. 1948. E. Prior. 1/4. 1943.)

J. SCHMIDT. 8039

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

W. W. Sinowjew, *Die mögliche Anwendung der spektralanalytischen Untersuchungsmethode in Fragen der Synonymisierung von Kohleschichten*. Kurzer Bericht über günstig verlaufene orientierende Verss. aus den Jahren 1940/41. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 12. 475—76. Juli/Aug. 1948. Ukrain. geolog. Verwaltung.) AMBERGER. 8126

F. M. Reynolds, *Das Vorkommen von Vanadin, Chrom und anderen ungewöhnlichen Elementen in bestimmten Kohlen*. Die Unters. erfolgte nach den üblichen Methoden der Aschenanalyse, bei der aber die Beeinflussung der Fe-, Ti- u. P-Best. durch den hohen V-Geh. ausgeschaltet werden mußte. Bei manchen Mustern von Vitriten, die in einigen Teilen von England u. Wales der Kohleschicht über- oder unterlagert sind, findet man in der Asche des Antoils mit $D < 1,35$ beträchtliche Mengen von V_2O_5 (0,3—14,1%), Cr_2O_3 (0,1—4,4%), TiO_2 (33—>40%) u. NiO (Spur—10,3%), deren Konz. nicht im Einklang mit den herrschenden Theorien über die Anreicherung seltener Elemente in Kohlen stehen; sie werden durch Bldg. von Organometallkomplexverb. gedeutet. In der Asche bestimmter Kohlevorkommen wurden auch ansehnliche Cu-Mengen gefunden, die auf fein verteilten Kupferkies zurückgeführt werden konnten. Durch spektrograph. Analyse wurde in einigen Kohlen B, Pb, Ge u. Sr gefunden; B stets in analyt. bestimmbar. Mengen bis zu 0,24% u. Pb stärker schwankend von 0,01—0,44%, dessen Vork. auf Bleiglanzblättchen zurückgeführt werden konnte. (J. Soc. chem. Ind. 67. 341—45. Sept. 1948. Chester, Coal Survey Labor.) METZNER. 8126

H. W. Wellman, *Metamorpher Gradient im Kohlengebiet von Kent*. Kohlenanalysen von Bohrungen u. Schächten zeigen, daß nicht nur der durchschnittliche Geh. an flüchtigen Bestandteilen abnimmt mit zunehmender Tiefe, sondern daß der Grad der Abnahme fortschreitend abnimmt gegen das gegenwärtige Zentrum u. den hochwertigen Teil des Kohlenbeckens. Die Änderung im Grad der Abnahme ist anscheinend zurückzuführen auf Unterschiede in dem geotherm. Gradienten und kann nicht erklärt werden durch die gleichmäßig gelinde Deformation der Kohlelagen. (Econ. Geol. 43. 499—508. Sept./Okt. 1948.) NEELS. 8126

Jan Kłosiński und A. Dumański, *Anwendung von Gas hohen Drucks zum Motorenantrieb*. Besprochen wird — auch histor. — die Entw. in der Anwendung verschied. Gase bes. als Treibstoff für Kraftwagen. Von prakt. Verss. in Polen wird berichtet. Tabellar. Wiedergabe der Analysen von Treibgas „Kunrów“, Methangas u. Kokereigas aus dem Jahre 1947. (Gaz. Woda Techn. sanit. 22. 178—82. Juni 1948. 25. [Jubiläums-]Tagung poln. Gas-, Wasser- u. sanit. Techniker in Sopoc, Juni 1948.) FREYTAG. 8150

Rudolf Riedl, *Leuchtgaszerzeugung in Druckgeneratoren*. Nach histor. Einführung wird der Lurgi-Generator in seiner Wirkungsweise u. Bedeutung besprochen sowie ein Überblick gegeben über die Energie-, die wirtschaftliche u. soziale Bilanz unter Berücksichtigung der Gaserzeugung nach dem Naß- u. nach dem Druckverfahren. Eingehend wird die Gasversorgung der Tschechoslowakei dargelegt. (Gaz. Woda Techn. sanit. 22. 297—308. Okt. 1948.) FREYTAG. 8156

Jan Kłosiński und Jerzy Szuba, *Grundlagen der Kohlen gasreinigung*. Allg. Übersicht über die verschied. Reinigungsverf. für Kohlen gas. (Gaz. Woda Techn. sanit. 22. 170—78. Juni 1948. 25. [Jubiläums-]Tagung poln. Gas-, Wasser- u. sanit. Techniker in Sopoc, Juni 1948.) FREYTAG. 8164

J. Kopp, *Erdölforschungen in der Schweiz*. Vortrag. Kurzer zusammenfassender Bericht über die verschied. Möglichkeiten, in der Schweiz Erdöl zu finden. (Erdöl u. Kohle 1. 99—102. 1948. Ebikon, Schweiz.) ROSENDAHL. 8186

C. Walther, *Erdölchemische Industrie in den USA*. Unter Hinweis auf neuere amerikan. Literaturstellen wird die Entw. der erdölchem. Industrie in den USA während des Krieges skizziert, deren Erzeugnisse (ohne Aromaten) sich 1946 auf ca. 1 800 000 t (weniger als 1% der Erdölförderung) beliefen. Das Erdöl ist Hauptbasis für zahlreiche Zwischen- u. Fertigprodd. geworden, wie Toluol u. andere Aromaten, synthet. Kautschuk, Kunststoffe u. -fasern, Lösungsm., Glycerin, Glykole, Schädlingsbekämpfungsmittel, Naphthensäuren, Reinigungsmittel. (Erdöl u. Kohle 1. 246—49. 1948.) FREE. 8186

Boleslaw Sperski, *Über die Vermischung des Kohlen gasses mit Erdgas*. Bericht über Erfahrungen, die bei Herst. u. Verwendung von Kohlen gas-Erdgas-Luftgemischen gewonnen wurden. Berücksichtigung einschlägiger Arbeiten. (Gaz. Woda Techn. sanit. 22. 373—83. Dez. 1948.) FREYTAG. 8186

W. Rühl, *Erfahrungen mit Bohrlochtorpedierungen in den USA und in England*. Sammelref. über die seit Kriegsende erschienene amerikan. Literatur über die Bohrlochtorpedierung in den USA u. England. Das Verf. der Bohrlochtorpedierung wurde als wirksames Hilfsmittel bei der Inproduktionssetzung von Bohranlagen u. während der Förderung (Reinigen der Bohrlochwand von Krustenbildungen) erkannt. (Erdöl u. Kohle 1. 250—51. 1948.) O. ECKERT. 8190

S. C. Schuman, *Die Rolle der Eisencarbide bei der Fischer-Tropsch-Synthese*. Die Gleichgewichtskonstanten der Rkk. $\text{Fe}_2\text{C} + (2n - 1)\text{H}_2 + (n - 1)\text{CO} = \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{Fe} + (n - 1)\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Fe}_2\text{C} + 2n\text{H}_2 + (n - 1)\text{CO} = \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{Fe} + (n - 1)\text{H}_2\text{O}$ werden bei 227 u. 327° für $n = 2$ u. $n = 8$ berechnet. Die Daten zeigen, daß die Bldg. von höheren Paraffin-KW-Stoffen u. 1-Monoolefinen auf diesem Wege unter den Bedingungen der FISCHER-TROPSCH-Synth. thermodynam. möglich ist u. daß diese Rkk. mit den Versuchsdaten der Synth. ebensogut verträglich sind wie die von KUMMER, BROWNING u. EMMETT (C. 1949 II. 170) betrachteten. (J. chem. Phys. 16. 1175. Dez. 1948. Trenton, N. J., Hydrocarbon Res. Inc.) REITZ. 8200

M. Louis, *Apparat für kontinuierliche Hochvakuum-Destillation*. Beschreibung einer App. zur Fraktionierung hochsiedender Öle, die mit Vorvakuum (15 mm) u. Hochvakuum betrieben wird u. 1 Liter pro Stde. durchsetzt. Anführung der Dest.-Ergebnisse von 2 Transformatorölen. (Rev. Inst. franç. Pétrole, Ann. Combustibles liquides 3. 192—94. Juli 1948. École Nationale Supérieur du Pétrole.) FREE. 8218

C. F. R. von Koch, Stockholm, Schweden, *Katalytische Regelung des Verbrennungsverlaufes bei der Verbrennung von Kohle oder kohlehaltigen festen Brennstoffen*. Man setzt den Brennstoffen organ. Verb. der Metalle der Fe-Ni-Gruppe zu, vorteilhaft Acetate, Oxalate oder Formiate. (Schwed. P. 123 266 vom 10/9. 1945, ausg. 16/11. 1948.) J. SCHMIDT. 8129

Antoine Vloeberghs, Antwerpen, Belgien, *Brennstoffbrikett*. Der zu brikettierenden Kohle werden als Bindemittel mindestens je 1% Formol u. 2% eines Saccharides zugesetzt, die dem Brikett eine hohe Formbeständigkeit während des Verbrennens verleihen u. es wasserfest machen. (Schwz. P. 249 826 vom 9/8. 1944, ausg. 16/4. 1948.) WÜRZ. 8137

Karl Peschek, Wien, Österreich, *Herstellung von Briketts aus organischen Stoffen* und Anlage zur Ausübung dieses Verfahrens. Unter Anwendung eines nur kurz dauernden Preßdruckes von wenigen Sek. bis ca. 3 Min. werden pflanzliche Stoffe, wie Abfälle der Holzverarbeitung, Torf, Hanfscheben, Stroh, Gerberlohe, Kartoffelkraut, Sonnenblumenschalen, Maiskolben usw., bei so hohen Temp. (220—280°) verpreßt, daß unter Abspaltung von als Bindemitteln wirkenden Zers.-Prod. durchgehend gehärtete Preßlinge, vorzugsweise für die Gaserzeugung in Generatoren, von gleichmäßigem Gefüge erzielt werden. — Abbildungen. (Schwz. P. 248 748 vom 16/11. 1944, ausg. 1/3. 1948.) WÜRZ. 8137

Robert Brand, Dotzigen, Bern, Schweiz, *Brennstoff-Preßkörper*, bestehend im wesentlichen aus zerkleinertem grieß-, sand- u. pulverförmigem Brennstoff u. Zellstofflaugenpulver, daneben aus Rohöl als wasserabstoßendem Bestandteil u. Teer als Zusatzbindemittel. Beispiel: 40(%) Torf, 55 kohlenartige Brennstoffe (z. B. Kokagrieß, Kohlenstaub, Holzkohलगrieß), 5 Zellstofflaugenpulver. Die Mischung wird in Formen gepreßt u. getrocknet. (Schwz. P. 248 423 vom 16/2. 1946, ausg. 16/2. 1948.) WÜRZ. 8137

Robert Currie Campbell, Stanmore, Middlesex, England, *Erzeugung eines festen Brennstoffes*. Eine Mischung, die ein Fasermaterial (Holzfaser, Sägemehl, Stroh, Torf oder dgl.), ein bituminöses Imprägniermittel (z. B. Pech) u. einen Verbrennungsverzögerer (z. B. CaO, CaCl₂, Ziegelmehl, Porzellanerde, Klinker) enthält, wird unter einem Druck, der zur Herst. eines Prod. mit einer D. über 1 genügt, auf eine Temp. erhitzt, die nicht unter dem F. des Imprägniermittels liegt u. nicht mehr als 107° beträgt, u. hierauf unter die Temp., bei der das Imprägniermittel zu erweichen beginnt, unter Beibehaltung des Druckes abgekühlt. — Brennstoff mit hohem Heizwert (860—1320 kcal), der prakt. nicht absorbierend u. wasserundurchdringlich, daher zum Gebrauch in industriellen Dampfanlagen, Gaserzeugungsanlagen, Heizkesseln für Haushalt u. offenen Feuern geeignet ist. — Abbildung. (Schwz. P. 252 705 vom 31/10. 1946, ausg. 16/10. 1948. E. Prior. 6/12. 1943.) WÜRZ. 8137

Claes-Wilhelm Pilo, Stockholm, Schweden, *Verfahren zur Überführung von festem Brennmaterial in einen für die Verwertung geeigneten Zustand*, bes. Trocknung, Halbkohlung oder Kohlung von Torf u. dgl. Das Gut wird kontinuierlich durch einen Schachtofen

geführt, in dessen oberem Teil mit erwärmtem Gas vorgetrocknet u. im unteren Teil überhitztem Wasserdampf ausgesetzt, derart, daß es in teilweise oder vollständig gekohltem Zustand den Schacht verläßt u. in eine Briquettpresse gelangt. (Schwz. P. 250 033 vom 5/6. 1945, ausg. 18/5. 1948.) WÜRZ. 8137

J. Beadequin und A. Wormser, Trisay par Nouve-Lyre, Frankreich, *Verkohlen und Agglomerieren von pflanzlichen Stoffen*. Zerkleinertes Holz u. dgl. wird in einer 1. Stufe unter Ausschluß von Luft so erhitzt, daß W. u. Spaltprodd. (Essigsäure, Aceton) abdestillieren. Diese Stufe wird beendet, wenn die Abgabe von KW-Stoffen beginnt. Dann wird das Material in warmem Zustande ohne Bindemittel bei Drucken über 150 at verpreßt. Anschließend erfolgt eine 2. Verkokung; zwischen den beiden Stufen gegebenenfalls auch eine Vermahlung, bei der alkal. Stoffe zugesetzt werden können. Die erhaltenen Brennstoffe sollen vor allem für *Hausbrand* u. für *Gasgeneratoren* dienen. (Schwed. P. 123 335 vom 9/6. 1938, ausg. 23/11. 1948. D. Prior. 10/6. 1937.)

J. SCHMIDT. 8141

E. Koller und F. von Esztergaly, Budapest, Ungarn, *Vergasung von Brennstoffen*. Die Vergasung erfolgt ausschließlich mit gasförmigen Vergasungsmitteln, die nur gebundenen O enthalten. Die Vergasung wird in einem magnet. Feld derart durchgeführt, daß der Wärmebedarf durch elektr. Induktionsheizung gedeckt wird. Das Vergasungsmittel wird hierbei derart zugeführt, daß es den Brennstoff ständig auflockert. — Vorrichtung, Zeichnung. (Schwed. P. 123 362 vom 25/10. 1943, ausg. 23/11. 1948. Ung. Prior. 26/10. 1942.)

J. SCHMIDT. 8149

Michael Steinschläger, London, England, *Wassergasprozeß*. Die Blasegase werden durch einen Regenerator geleitet, der darauf durchgeblasene Dampf wird überhitzt mit Öl gemischt, das durch die Wärme gespalten wird. In der Dampfphase des Generators wird das erzeugte Wassergas zwischen der Reaktionszone u. dem Brennstoffbett abgezogen u. durch die Wärme des Wassergases karburiert. (A. P. 2 449 729 vom 29/12. 1944, ausg. 21/9. 1948.)

HOLM. 8153

Ray B. Anderson, Charleston, W. Va., V. St. A., *Trennung von Gasgemischen*. Um *KW-stoffe* u. *Kohlensäure* aus Brenngasgemischen zu entfernen, wird der Gastrom mit einem Gemisch zweier ineinander nicht lösbaren Fl., einer ölhaltigen u. einer aminhaltigen, gewaschen. Das Gemisch absorbiert einesteiils die *KW-stoffe*, andernteils die *Kohlensäure*. Durch Erhitzen wird die Absorptionsfl. regeneriert u. zum Reiniger zurückgeführt. In dem Kreislauf wird die Fl. zur erneuten Mischung unter Druckänderung einer Wirbelbewegung ausgesetzt. (A. P. 2 437 288 vom 28/12. 1943, ausg. 9/3. 1948.)

HOLM. 8165

Sun Oil Co., Philadelphia, Pa., übert. von: Stewart S. Kurtz jr., Merion, und James S. Sweely, Swarthmore, Pa., V. St. A., *Abdichtung von Bohrlöchern*. Zur Abdichtung poröser Sand- u. Gesteinsschichten, die beim Anlegen von Tiefbohrungen durchfahren werden, gegen das Bohrloch, wird an Stelle von Zement eine nichtkolloidale Suspension eines partiell kondensierten Phenol-Aldehydharzes benutzt, die bei Einw. von W. von 200° F (93,3° C) in 160—330 Min. härtet. Es werden dazu vorzugsweise unvollständig kondensierte Gemische von Phenol + Furfural oder Kresol + Formaldehyd ohne Emulgator in W. suspendiert. (A. P. 2 457 160 vom 9/8. 1945, ausg. 28/12. 1948.)

KALIX. 8191

Parkersburg Rig & Reel Co., übert. von: George E. Dake, Parkersburg, W. Va., und Joe A. Lyne, Houston, Tex., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Trennung von Rohmineralölemulsionen* in Gas, W. u. Öl durch Erhitzen in einer hohen Kolonne, welche mit zahlreichen Heizröhren in der Längsrichtung durchzogen ist. Die Kolonne ist mit einem Mantel umkleidet, durch den das Öl zur Vorwärmung u. gleichzeitigen Isolierung des Innenraumes der Kolonne hindurchgeführt wird. Zur Unterstützung der Trennung von Öl u. W. befindet sich die Fl. zwischen den Heizröhren im unteren Teil des Innenraumes in einer thermosyphonartigen Bewegung. — Dazu 3 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 449 738 vom 14/4. 1944, ausg. 21/9. 1948.)

M. F. MÜLLER. 8191

American Cyanamid Co., New York, übert. von: Emil A. Vitalis, East Portchester, Conn., V. St. A., *Brechen von Öl-in-Wasser- und von Wasser-in-Ölemulsionen* von mineral, pflanzlichen oder tier. Ölen, Wachsen oder Harzen unter Verwendung eines Emulgierungsmittels, welches aus einem Gemisch von etwa 17—90 Gew.-% eines oberflächenakt. Esters einer aliphat. Sulfopolycarbonsäure u. etwa 83—10 Gew.-% eines Säureamids einer aliphat. Sulfopolycarbonsäure von der allg. Formel I, worin R der Rest einer aliphat. Polycarbonsäure ist, besteht. R₁ ist eine Alkyl- oder Alkoxyalkylgruppe mit 8—18 C-Atomen, R₂ u. R₃ sind H, ein Alkylrest oder ein salzbildender Rest. n ist 1 oder 2, X ist H oder ein salzbildender Rest. — 145 g Amyloxypropylamin werden in 400 cm³ tert. Butylalkohol gelöst u. 144 g Maleinsäure-

Shell Development Co. (Erfinder: Lloyd B. Ryland und Miroslav Tamele), V. St. A., *Katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffölen* in gasförmige u. niedermol. fl. KW-Stoffe unter Verwendung eines $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorkomplexes, welcher 20–35% Al_2O_3 enthält. Außerdem hat der Katalysator ganz bestimmte physikal. Eig., bes. eine Porengröße von wenigstens 50 Å u. eine Oberflächengröße von mindestens 400 cm^2 pro g Substanz bei einer D. von weniger als 0,95, z. B. 0,71–0,89. — Man verwendet z. B. einen Katalysator mit einem Geh. von 76,7% SiO_2 , 23,3% Al_2O_3 u. D. 0,755 g/cm^3 Oberflächengröße 453 cm^2/g , Porendurchmesser 78,8 Å. (F. P. 929 983 vom 28/6. 1946 ausg. 13/1. 1948. A. Prior. 23/10. 1945.) M. F. MÜLLER. 8197

Filtrol Corp. und Frederick J. Esving, V. St. A., *Herstellung von Katalysatoren für die Spaltung von Erdöl*. Ein Montmorillonit der Subbentonitklasse wird mit Säure aktiviert, bis er eine Basenaustauschfähigkeit erreicht, die unterhalb des für die maximale katalyt. Wirksamkeit optimalen Wertes liegt, mit weichem oder dest. W. gewaschen u. mit einem Nd. von Al-Hydrat versehen, z. B. durch Behandlung mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ u. NH_3 . Die Basenaustauschfähigkeit soll nach der Säurebehandlung zwischen 30 u. 90 Milliäquivalenten/100 g A_2O_3 (frei von flüchtigen Stoffen) liegen. — Die Prodd. eignen sich auch als Entfärbungsmittel für Schmieröle u. dgl. — Beispiele, graph. Darstellungen usw. (F. P. 938 608 vom 3/9. 1946, ausg. 20/10. 1948. A. Prior. 7/9. 1942.) DONLE. 8197

Davison Chemical Corp. und James N. Pryor, V. St. A., *Herstellung von Mg-Si-Katalysatoren für die Kohlenwasserstoffspaltung*. Man gibt einen MgO -Brei zu einem Si-Hydrosol von geringem Säureüberschuß (so daß eine Rk. zwischen MgO u. Säure vermieden wird), wäscht das ausfallende Gel mit W. bei pH 7–8 u. ca. 43° u. trocknet bis zu einem Feuchtigkeitsgeh. von 10–15%. Der Katalysator kann im Fluidifikationsverf. (Rieselfließerf.) angewendet werden. — Beispiel, Vorrichtung. (F. P. 939 924 vom 24/1. 1947, ausg. 29/11. 1948. A. Prior. 5/4. u. 17/4. 1946.) DONLE. 8197

Davison Chemical Corp. und James N. Pryor, V. St. A., *Herstellung von MgO-SiO₂-Katalysatoren für die Kohlenwasserstoffspaltung (Benzinbereitung)*. Man rührt MgO mit einer Alkalisilicatlg. an, behandelt den Brei mit einer anorgan. Säure in geringem Überschuß, läßt das entstehende Hydrosol sich in ein Hydrogel umwandeln, wäscht es mit W. neutral, trocknet u. aktiviert es. — Z. B. verd. man eine Na-Silicatlg. (40° Bé.), in der das Verhältnis von SiO_2 zu Na_2O 3,25:1 beträgt, mit W. (41 kg W./56,3 kg Na-Silicat von 40° Bé.), gibt 12,3 kg fein verteiltes MgO zu, verrührt den Brei, mischt ihn bei 49° mit 63 kg H_2SO_4 (21° Bé.), sammelt das Hydrosol in Behältern, läßt das Gel sich bilden, wäscht es mit W., trocknet es bis zu einer Feuchtigkeitsgehalt von 10–15% u. aktiviert es bei ca. 676°. Das Prod. kann zerkleinert u. im Fluidifikationsverf. (Staubfließverf.) angewendet werden. — Vorr.; Beispiel, auch für die Spaltung eines Texasöls. (F. P. 939 954 vom 25/1. 1947, ausg. 30/11. 1948. A. Prior. 5/4. u. 12/9. 1946.) DONLE. 8197

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Thomas P. Simpson, Woodbury, N. J., V. St. A., *Regenerieren von mit Kohlenstoff beladenen pulverförmigen granulierten Kontaktmassen* von der KW-stoff-Umwandlung in einer Kolonne, welche durch Einsatzböden in mehrere voneinander getrennte Zonen unterteilt wird, die von oben nach unten bei der Regenerierung der Katalysatormassen durchströmt werden. Diese Zonen sind abwechselnd als Verbrennungs- u. Kühlzonen ausgebildet. Dadurch wird erreicht, daß in den einzelnen Verbrennungszonen die Temp. nicht zu hoch steigt u. in der anschließenden Kühlzone die M. wieder auf die geeignete Temp. zurückgebracht wird. — Dazu drei Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 436 780 vom 17/6. 1942, ausg. 24/2. 1948.) M. F. MÜLLER. 8197

XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel.

W. N. Krasselschschik, *Kumulative Ladungen in der Industrie*. Vf. erörtert die Zweckmäßigkeit der Verwendung gepreßter Sprengstoffe. Für Schachtarbeiten wird *Ammonaft* ($d = 1,35$ – $1,40$) u. für Übertagearbeiten *Trotyl* ($d = 1,55$) vorgeschlagen. Die Ausmaße u. Formen der kumulativen Aussparungen u. Ladungen sind abhängig von deren Anwendungsbedingungen u. von den Eig. der Gesteinsart. (Горный Журнал [Berg-J.] 122. Nr. 1. 16–18. Jan. 1948.) TROFIMOW. 8304

P. G. Archipow, *Die Anwendung von Sprengstoffen von erhöhter Dichte bei unterirdischen Arbeiten*. Die Anwendung gepreßter Sprengstoffe zeigte bei prakt. Bedingungen befriedigende Ergebnisse. Die Kumulationswrkg. gepreßter Sprengstoffe besitzt eine große prakt. Bedeutung, jedoch verlangt die verschied. Zus. der Sprengstoffe verschied. Formen u. Größen der Aussparungen. So gibt *Ammasfaltit* nicht den gleichen kumulativen Effekt wie *Ammonaft* K. Die gepreßten halbsphär. Formlinge wirken kumu-

lativ nur auf einzelligende Steine, nicht aber auf Massive. Auf Metall wirkt die Kumulation nur durchschlagend, nicht aber durchbrennend. (Горный Журнал [Berg-J.] 122. Nr. 1. 18—22. Jan. 1948.) TROFIMOW. 8304

L. M. Feigin, *Metallische Tara für Ammonit*. Vf. schlägt vor, für die Verpackung von Ammonit u. anderen im Bergbau benutzbaren Sprengstoffen statt Holzkisten Kisten (aus 1 mm starkem Eisenblech) vom Ausmaß $480 \times 320 \times 255$ mm zu verwenden. Derartige Kisten fassen 30 kg Ammonit. (Горный Журнал [Berg-J.] 122. Nr. 3. 21—22. März 1948.) TROFIMOW. 8304

Je. G. Dawydowa, *Der Einfluß von Feuchtigkeit und Sonnenstrahlung auf die Sprengfähigkeiten von Trotyl*. Die Brisanz von Trotyl (I) ist bei Feuchtigkeitsgehh. bis 11% konstant, bei 12—14% Feuchtigkeit verliert I seine Sprengfähigkeit. Unter der Einw. von Sonnenstrahlen wird I chem. unbeständig u. verliert damit die Sprengfähigkeit im Gegensatz zu Ammoniten, deren Sprengfähigkeiten bei Einw. von Sonnenstrahlen sich verbessern. (Горный Журнал [Berg-J.] 122. Nr. 5. 24—25. Mai 1948.) TROFIMOW. 8304

W. B. Meldrum jr., R. A. Clarke, D. L. Kouba und W. W. Becker, *Bestimmung von Kaliumperchlorat in rauchlosem Pulver*. Für die Best. von $KClO_4$ in rauchlosem Pulver werden zwei Methoden beschrieben: 1. die Explosionsmeth., wonach man die Probe (5 g verd. Mischung) in einer Bombe aus rostfreiem Stahl unter Zugabe von 25 cm^3 W. zur Explosion bringt. Nach Abkühlen wäscht man die Bombe gründlich mit insgesamt 200 cm^3 W. aus u. bestimmt das Cl' nach der von CALDWELL u. MOYER modifizierten VOLHARDSCHEN Methode. 2. Die Titanchloridmeth., wobei 5 g mit 70 cm^3 70%ig. HNO_3 im Becherglas 2 Stdn. digeriert werden. Nach Einengen auf 10 cm^3 , Zusatz von 20 cm^3 Eisessig u. nochmaligem Eindampfen auf ca. 10 cm^3 wird heiß durch einen Glasfrittentiegel filtriert, Filtrat u. Waschwasser in dem ursprünglichen Becherglas zur Trockne eingedampft, letztere Operation zweimal wiederholt u. schließlich der Rückstand mit 25 cm^3 W. aufgenommen u. auf 70° erwärmt; man filtriert in einen 100 cm^3 Meßkolben u. gibt nach dem Auffüllen 10 cm^3 in einen mit Einleitungsrohr für CO_2 versehenen Kolben, setzt 10 cm^3 95%ig. H_2SO_4 u. 100% Überschuß von einer $0,2n TiCl_3$ -Lsg. unter Luftausschluß hinzu. Nach Erhitzen während 5 Min. unter Rückfluß wird das überschüssige $TiCl_3$ mit einer $0,15 n$ Eisenalaunlg. unter Zugabe von 5 cm^3 20%ig. NH_4CNS -Lsg. zurücktitriert. Meth. 1 ist etwas genauer u. zeitsparender. (Analytic. Chem. 20. 949—50. Okt. 1948. Wilmington, Del., Hercules Powder Co.) HENTSCHEL. 8322

Carl Boyars, *Turbidimetrische Methode zur Bestimmung von Kaliumsulfat in Treibpulvern*. Das turbidimetr. Verf. von RUDY (C. 1936. II. 3458) der Best. als $BaSO_4$ wird der Best. von K_2SO_4 in Nitrocellulosetreibmitteln angepaßt. (Analytic. Chem. 20. 87. Jan. 1948. Indian Head, Md., U. S. Naval Powder Factory.) BEHRLE. 8324

XXI. Leder. Gerbstoffe.

J. A. Sagoschen, *Zeitmeße Probleme für die Gerbereitechnik*. Vf. behandelt die Arbeitsgänge bei der Lederherst. unter bes. Berücksichtigung der Fortschritte der letzten Jahrzehnte u. der zeitbedingten Arbeitsweisen. (Rev. techn. Ind. Cuir 40. 137—40. 181—86. Juli/Sept. 1948.) GIERTH. 8330

Chambard, *Neuerungen auf dem Gebiet der Gerberei*. Vortrag über die Entw. der letzten 10 Jahre. U. a. führt Vf. an, wie der ausgesprochen adstringende Kastanienholzgerbstoff durch Zusatz von Na-Sulfit, Na-Bisulfit u. gegebenenfalls NH_3 in einen milden Gerbstoff umgewandelt werden kann. Für die Eisengerbung wird als Stabilisator Naphosphat oder Na-Phthalat u. Vorgerbung mit Chinon u. Formalin empfohlen. Bei Fahlleder gibt die Kombinationsgerbung mit Eisen- u. synthet. Gerbstoffen in kürzerer Zeit ein besseres Leder als rein pflanzliches Leder. Auch für Sohlleder hat sich diese Kombination bewährt. Hinsichtlich der Chromgerbung werden die Möglichkeiten der Chromeinsparung behandelt. (Rev. techn. Ind. Cuir 40. 47—54. März 1948.) GIERTH. 8330

Pierre Gourlay, *Die synthetischen Harze*. Überblick über die Anwendungsgebiete von Kunstharzen in der Lederindustrie u. Beschreibung des engl. Kunstharzes Texipol 110 (auf Acrylsäurebasis) u. der amerikanischen Kunstharze Geon (auf Polyvinylchloridbasis) u. Hycar (auf Basis Butadien-Acrylnitril). (Rev. techn. Ind. Cuir 40. 172—75. Aug. 1948.) GIERTH. 8330

Wolfgang Graßmann, *Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Pflanzengerbstoffe*. Bei Unterss. über Fichtenrinde konnte der durchschnittliche Gerbstoffgeh. von 11% durch sulfitierende Extraktion auf 15—16%, im Extremfall auf 24% erhöht werden. Der

Gorbstoff des Bastes ist wasserlös., während die Borke große Mengen Phlobaphone enthält, die bei der sulfitierenden Extraktion lösl. gemacht werden. Die Umwandlung des Gerbstoffs in Phlobaphen ist ein postmortaler oxydativer Vorgang, der durch Enzyme herbeigeführt wird. Wird bei der Reppolrindengewinnung die Phlobaphenbildung durch Dämpfung oder rasches maschinelles Trocknen oder Enzymgifte (chem. Konservierung mit NaHSO_3) unterbunden, so sind 13,5–14% wasserlös. Gerbstoff festzustellen. Bei Verss. über die oxydative Kondensation des Fichtenrindengerbstoffs ergab ungedämpfte Rinde kräftige O-Aufnahme in der WARBURG-App. u. zwar Bast 5mal stärker als Borke. Suspensionen gedämpfter Rinde mit $\frac{1}{10}$ ungedämpfter Rinde ergab O-Aufnahme u. Phlobaphenbildung. Die Phlobaphenbildung wird wahrscheinlich durch eine o-Phenoloxydase bewirkt. Abschließend wird über die Verhältnisse der Gehh. von wasserlös. u. von bei sulfitierender Extraktion gewonnenem Eichenrindengerbstoff u. den Gerbstoffgeh. u. die Einsatzmöglichkeit des Hirschkolbensumachs (*Rhus typhina*) berichtet. Für letzteren gibt Vf. durchschnittlich 20–30%, im Maximum 48% Gerbstoff an. (Colloquiumsber. Inst. Gerbereichem. Techn. Hochschule Darmstadt 1948. Nr. 3. 59–75.) GIERTH. 8336

F. Föhr, *Über ein Verfahren der Eisengerbung unter Mitverwendung von Vorlaufettsäuren der Paraffinoxydation und von Fettalkoholsulfonaten*. Einfache mineralisaure Ferrisalze, z. B. Chlorid, Sulfat, Nitrat, werden durch Zugabe eines techn. Abfallprod. der Paraffinoxydation, bestehend aus einem Gemisch niederer Fettsäuren, in stabile Komplexverb. von vorzüglichem Gerbwert übergeführt. Gegerbt wird in einer Flotte von 200–300% mit 1,3–1,6% Fe_2O_3 , bis etwa 15% Vorlaufettsäuren u. 6–10% eines handelsüblichen Fettalkoholsulfonats. (Colloquiumsber. Inst. Gerbereichem. Techn. Hochschule Darmstadt 1948. Nr. 3. 33–37.) GIERTH. 8336

A. Miekeley, *Über die kombinierte Eisen-Chromgerbung*. Vf. beschreibt ein Kombinationsverf., bei dem einfache Ferrisalze, wie Chlorid u. Sulfat, eine organ. Oxyssäure, wie Glykol- oder Milchsäure, u. geringe Mengen Cr verwendet werden. Bezogen auf Blößengewicht genügen 3–4% Fe_2O_3 , 0,5–1% Cr_2O_3 u. 0,5% komplexbildende Säure, entsprechend etwa $\frac{1}{6}$ Mol Glykolsäure pro Mol FeCl_3 . Vorteilhaft werden die Blößen zunächst mit Bichromat u. anschließend mit Ferrosalz behandelt. (Colloquiumsber. Inst. Gerbereichem. Techn. Hochschule Darmstadt 1948. Nr. 3. 38–42.) GIERTH. 8336

G. Otto, *Über die Gerbung mit gemischten inneren Komplexen des Eisens*. Die durch die starke Hydrolyse der Ferrisalze bedingten Schwierigkeiten bei der Fe-Gerbung lassen sich durch stark maskierende Komplexbildner, z. B. geeignete organ. Säuren, beheben. Es wurden systemat. Unterss. über die Vorgänge in den Lsgg. der verschied. Fe-Salze, deren Veränderung beim Gerben u. die Bindung der Fe-Gerbstoffe an die Haut durchgeführt. Mittels Überführungsverss. wurden der Ladungssinn der Fe-Komplexe, durch potentiometr. Hin- u. Rücktitration ohne u. mit Zwischenalterung sowie Hydrolysenverhältnisse u. Verolungsneigung ermittelt u. kontrollierte Gerbverss. durchgeführt. Nur diejenigen Fe-Salze gerben befriedigend, bei denen das Fe in anion. Komplexen vorliegt. In den Komplexen ist das Fe-Atom an die organ. Säure sowohl mit einer Hauptvalenzkraft als auch mit einer Nebervalenzkraft gebunden, wodurch Ringbildung zustande kommt. Mit einem Mol. der innerkomplexakt. Verb. können bis 4 Atome Fe anion. gemacht werden. Als Komplexbildner bes. geeignet ist die Sulfo-phthalsäure. Die Gerbung mit dem Syst. Sulfophthalsäure-Ferrisulfat (0,5 Mol : 1 Mol) ist die bekannte Ferrigan-P-Gerbung. (Colloquiumsber. Inst. Gerbereichem. Techn. Hochschule Darmstadt 1948. Nr. 3. 13–32.) GIERTH. 8336

I. P. Strachow und Ss. A. Pawlow, *Der Einfluß der Chromgerbungsverfahren auf den Charakter der Bindung der Eiweißstoffe durch Chromverbindungen*. Bei 4maligem je 2std. Schütteln u. anschließendem 14–18std. Stehenlassen mit Lsgg. von Seignettesalz, Gallussäure, Harnstoff, Salicylsäure, Oxalsäure + $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oder H_2SO_4 + Na_2SO_4 werden aus Lederproben aus dem Einbadverf. der Chromgerbung 20–48% des Cr_2O_3 gelöst, dagegen bleibt der Cr_2O_3 -Geh. von Leder aus dem Zweibadverf. unverändert. Bei einem anderen Vers. zeigt 0,5nNaOH gegenüber zweibadgegerbtem Leder größeres Lösungsvermögen als gegenüber solchem aus Einbadverfahren. Vf. versuchen diese Befunde aus der Natur der bei der Gerbung gebildeten Komplexe zu erklären: bei dem Zweibadverf. werden im Gegensatz zum Einbadverf. hauptsächlich Anionenkomplexe des Cr gebildet, die mit NaOH lösl. Verb. liefern. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 8. Nr. 4. 21–22. April 1948.) R. K. MÜLLER. 8336

XXII. Leim. Klebstoffe.

A. Smirnow, *Neues in der Fabrikation von Leim und Gelatine*. Seit dem Kriege traten in der UdSSR zu den bisherigen Rohstoffen (Knochen u. Fleischabfälle der Gerberei) Pflanzeneiweiß, Casein, Stärke, Sulfiteiweiß, Gluten u. Abfälle aus der Herstel-

lung von Sojaöl. Als Füllmittel dienen Portlandzement u. Waschton. Weiter wird techn. Gelatine, ein Abfallprod. von der Herst. von Nährgelatine u. photograph. Gelatine verwendet. (Мясная Индустрия СССР [Fleisch-Ind. UdSSR] 19. Nr. 6. 27—29. Nov./Dez. 1948. Hauptverwaltung der Leim- u. Gelatineind.)

FÖRSTER. 8384

C. Vermande, Leim und Klebstoffe. Klebwachse. Die echten Wachse sind hochmoll. Ester von Fettsäuren mit einwertigen Alkoholen mit kleinen Beimengungen von Fettsäuren, Alkoholen, KW-stoffen usw. Zu den Wachsen rechnet man auch gewisse KW-stoffe (Paraffin, Ozokerit, Montanwachs), Alkohole (Cetyl-, Stearylalkohol), Polyglykole, Fettsäuren (Stearin-, Palmitin-, Myristinsäure), Ester mehrwertiger Alkohole mit Fettsäuren, hydrierte fette Öle, chlorierte Naphthaline, Ketone, Amine, Amide u. Nitrile mit starken paraffin. Anteilen im Molekül. Diese Wachse werden als Klebstoffe gebraucht; da sie aber nicht aus Makromoll. bestehen, ist die Kohäsion des Leimfilmes gering. Man erhöht die Klebwirk. durch Mischung dieser Wachse mit Ölen, Kautschuk, Harzen, Schellack, Harzestern, Celluloseestern u. Kautschukabkömmlingen. Die wachsartigen Stoffe sind beständig gegen Feuchtigkeit u. Chemikalien; sie erzeugen luft-, fett- u. wasserdichte Abschlüsse u. sind wasserabstoßend. Da ihr F. meist unter 100° liegt, schmilzt man sie, trägt die Schmelze auf die zu schließenden Verpackungen auf u. läßt abkühlen. Gemischt mit Sägemehl stellen sie ein Bindemittel dar, mit dem man Löcher in Holz u. Fe auffüllt. (Chem. Weekbl. 44. 138—39. 6/3. 1948.)

WESLY. 8388

—, *Moderne Klebemittel.* Melamin-Formaldehyd-Kondensationsharze verbinden eine Glasplatte u. einen Metallstab so fest, daß die Klebefläche intakt bleibt u. der Bruch innerhalb der Glasmasse auftritt, wenn die Trennung mit Gewalt versucht wird. Melaminharze werden neuerdings bei Fournieren angewandt. (Atomes 3. 388. Nov. 1948.)

TIEDEMANN. 8388

L. G. Shdanowa und A. I. Jurshenko, Ein hochwertiger Leim für Buchbindearbeiten mit Zusätzen von synthetischem Kautschuk (SsK). Ein Leim, der bei Verwendung innerhalb von 3—4 Tagen nach seiner Herst. in seinen Eigg. tier. Leim ungefähr gleich kommt, wird erhalten, indem man zu 1000 g gequollenem Casein nach 24std. Aufweichen in 4000—4500 cm³ W. 100—120 g Soda oder Borax gibt, 30—40 Min. bis zur völligen Lsg. des Caseins auf 80—85° erhitzt u. 400—450 cm³ einer 27%ig. wss. Dispersion von *Divinylvinylidenchlorid* u. 30 cm³ verd. Phenols hinzugibt. Die Klebrigkeit des Leims betrug 10,5 cm², die Klebfestigkeit 510 g/cm. (Полиграфическое Производство [Polygraph. Betrieb] 1948. Nr. 10. 26—27. Okt.)

FÖRSTER. 8388

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz (Erfinder: L. Schibler), Herstellung von härtbaren Bindemitteln. Eine wss. Lsg. aus *Säurecasein* (I), *Harnstoffen* u. *Formaldehyd* wird erhitzt, bis sich ein koll. Mischkondensat bildet. Kurz vor Erreichen eines wasserunlös. Zustandes wird die M. mit W. verd. u. auf Raumtemp. abgekühlt. Man erhält gelartige viskose *Klebmittel*, die bei gewöhnlicher Temp. zu wasserunlös. Filmen trocknen. Die Harnstoffe können auch durch andere, Aminogruppen enthaltende u. mit Formaldehyd kondensierende Stoffe, wie *Biuret*, *Dicyandiamid* oder *Melamin*, ersetzt werden. Z. B. löst man 40 (Teile) I mit 3 Triäthanolamin u. 40 Harnstoff in 197 W., setzt 120 Formaldehyd (36,5%ig.) zu, erhitzt 40 Min. auf 90° u. verd. mit 100—200 Wasser. (Schwed. P. 123 177 vom 11/7. 1946, ausg. 9/11. 1948. Schwz. Prior. 17/7. 1945.)

J. SCHMIDT. 8389

American Cyanamid Co., New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: R. R. Harris), Härtbares Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukt. Man mischt dem Kondensationsprod. ca. 0,5—5% eines komplexen NH₄-Salzes einer anorgan. F-haltigen Säure, bes. Ammoniumsilicofluorid oder Ammoniumbromfluorid, als Härtungskatalysator zu, diesem kann auch etwas Ca₃(PO₄)₂ als Mittel zum Verhindern des Zusammenklumpens zugegeben werden. Die Harzmassen erhärten beim Vermischen mit W. schnell u. dienen bes. als *Leime*, vorzugsweise zusammen mit etwas Walnußschalen- u. Holzmehl. Mit dieser M. verleimte *Fourniere* zeichnen sich durch bes. Wasserfestigkeit aus. (Schwed. P. 123 517 vom 5/10. 1944, ausg. 7/12. 1948. A. Prior. 5/10. 1943.)

J. SCHMIDT. 8389

Dewey and Almy Chemical Co., North Cambridge, Mass., übert. von: Norman G. Tompkins, Arlington, Mass., V. St. A., Klebmittel aus einer wäßrigen Dispersion von Polyvinylacetal (I) und Kiefernholzextrakt (II). Als II verwendet man 88—700% entweder der gasolinunlös. Bestandteile des mit Lösungsm., wie Bzl., Toluol oder Xylol, hergestellten II, die man aus dem Extrakt durch Fällung mit einem gesätt. paraffin. KW-stoff gewinnt, u./oder teilweise gasolinlös. dunkelgefärbte harte Harze, die als

Nebenprod. bei der Auflösung von FF-Harz in einem niedrigsd. Petroleum-KW-stoff u. Raffinierung zu hellem Holzharz durch selektive Extraktion oder als Destillationsrückstand bei der Dest. von FF-Harz anfallen. Als Dispergiermittel nimmt man eine kleine Menge eines hydrolysierten I (III). Ferner enthält das Klebmittel ein gemeinsames Lösungsm. für die Harze u. ein mit I u. den Harzen verträgliches Plastifizierungsmittel. Aus 25 Gew.-Teilen I, 25 W. u. 1 $\frac{1}{2}$ III wird eine Dispersion hergestellt. Hierzu gibt man 22 Gasolinunlös. Harzprodd. gemäß A. P. 2 287 351, die mit 7 Dibutoxyäthylphthalat u. 6 Bzl. vermischt sind, u. rührt in die so erhaltene Dispersion weitere 15 W. hinein. — Weitere Beispiele. Als Verdickungsmittel, bes. bei der Verwendung des Klebmittels in Verschlussmaschinen für Verpackungen, setzt man sehr kleine Mengen Methylcellulose, z. B. $\frac{1}{4}$ Teile einer Methylcellulose von 4000 Cp zu. Die Klebmittel sind wasserbeständig u. haben starke Klebkraft. (A. P. 2 435 909 vom 19/5. 1947, ausg. 10/2. 1948. Can. Prior. 27/6. 1945.) KONARSKY. 8389

Philadelphia Quartz Co., Philadelphia, Pa., übert. von: Chester L. Baker, Narberth, und Robert H. Sams, Upper Darby, Pa., V. St. A., *Klebstoff*. Ein pulverförmiger Klebstoff, der beim Anfeuchten mit W. einen bes. zum Kleben von Papier u. Pappe geeigneten Mittel gibt, besteht aus 2—50 (Gew.-%) Pflanzenprotein, 5—47,5 W. u. 1—80 Alkalisilicat mit einer Zus. von Alkalioxyd; SiO₂ 1:1,5 bis 1:4. Zu seiner Herst. löst man das Silicat bei n. Temp. in der dreifachen Gewichtsmenge W., mischt das Protein zu u. verdampft soviel W., daß das Gemisch höchstens noch 47,5% davon enthält. Man verrührt z. B. 65 (Teile) Sojamehl (mit 50—53% Proteingeh.) in 33 Na-Silicatlg. mit 11% Na₂O, 31,9% SiO₂ u. 57% W. (A. P. 2 457 108 vom 24/7. 1943, ausg. 28/12. 1948.) KALIX. 8389

Herbert Hans Greger, Washington, D. C., V. St. A., *Mineralisches Bindemittel*. Ein durch chem. Rkk. an der Luft rasch härtendes Bindemittel für Holz- u. Asbestfasern, Feldspat- u. Quarzmehl u. ähnliche Stoffe besteht aus einer hochviscosen Lsg. von *Phosphaten* oder *Arsenaten* von 3wertigen Metallen wie Al oder Fe mit einem Zusatz von Nitraten, Sulfaten oder Chloriden. Eine solche Lsg. kann auf zahlreichen verschied. Wegen gewonnen werden. Man mischt z. B. krist. Al-Sulfat mit Ca-Phosphat, BaCO₃ u. PbO u. erhitzt soweit, daß sich das Al-Sulfat in seinem Kristallwasser löst u. eine Umsetzung zu Al-Phosphat u. CaSO₄ stattfindet. (A. P. 2 455 758 vom 10/12. 1941, ausg. 7/12. 1948.) KALIX. 8389

Dow Chemical Co., übert. von: Arthur E. Young und Kenneth D. Bacon, Midland, Mich., V. St. A., *Heißklebemasse*. Eine wachsfreie Heißklebem. zum Verschließen von Nahrungsmittelpackungen aus Papier, Wachspapier, Cellulosederiv. usw. wird auf folgende Weise hergestellt: In 20 (Gew.-Teilen) Äthylcellulose werden 80 eines Gemisches aus raffiniertem Mineralöl (I), polymerisiertem Harz (II) u. Maleinsäureanhydrid (III) gelöst. Die 5%ig. Lsg. der Äthylcellulose soll weniger als 30 Cp. Viscosität besitzen, I bei 210° 40—100 SAYBOLT-Einheiten. Als II werden sogenannte Polylpalester, d. h. Ester aus mehrwertigen Alkoholen mit polymerisierten Harzen, als III Harze mit einem F. von 115—120° u. einem Erweichungspunkt von 88—92° verwendet, z. B. „Amberol 800“. Das Gemisch soll einen F. unter 350° besitzen. Die damit beschriebenen Flächen können dann mit einem Druck von 1 lb/sq. in. fest verbunden werden. (A. P. 2 451 792 vom 9/11. 1945, ausg. 19/10. 1948.) KALIX. 8389

Minnesota Mining & Manufacturing Co. und James M. McClellan jr., V. St. A., *Herstellung von Klebmassen*, die aus einer dünnen Überzugsschicht eine kohärente, dichte, fest haftende Klebstelle durch einfaches Verdampfen des Lösungsm. u. ohne weitere Erhitzung erzeugen können. Sie umfassen ein synthet. kautschukartiges Polymeres, das mit einem öllösl., in der Wärme reagierenden Phenol-Aldehydharz umgesetzt wurde, ein flüchtiges Lösungsm. u. ein lösendes Harz, das sich in dem Kautschuk-Harzkomplex löst. Das Lösungsm. soll eine stabile Lsg. von sich gleichmäßiger Viscosität geben. Die Verklebung kann außerdem mittels eines wärmeempfindlichen, an festen Körpern gut haftenden Mittels, z. B. einer Inden-Cumaronharzlg., begünstigt werden. — Beispiel: 700 (Teile) Kautschuk GR-S, 7 Antioxydationsmittel (Phenyl- α -naphthylamin), 70 Cumaron-Indenharz, 35 Zn-Resinat, 140 öllösl., reaktionsfähiges Phenol-Formaldehydharz, 35 MgO, 35 MgCO₃, 3045 flüchtiger KW-stoff, 15 Viscositätsreduktionsmittel. Experimentelle Einzelheiten, weitere Beispiele. — *Verwendung bei Metallplatten, Papier, Geweben usw.* (F. P. 941 070 vom 17/1. 1947, ausg. 31/12. 1948. A. Prior. 29/6. 1945.) DONLE. 8389

Minnesota Mining & Manufacturing Co., Gordon F. Lindner, James McClellan und Alfred L. Finn, V. St. A., *Herstellung von Klebmassen*, die auf glatten Metalloberflächen feste, gut haftende u. wärmebeständige Verbindungsstellen erzeugen. Die MM. enthal-

ten ein in der Wärme reaktionsfähiges, in Methyläthylketon lösl., in Bzl. unlösl. Phenol-Aldehydharz, ein kautschukartiges Butadien-Acrylsäurenitrilpolymerisat u. einen fl., flüchtigen Trägerstoff. Sie eignen sich für die Vereinigung von Metallen mit Holz, Geweben, Kunststoffen, Schleifmassen; von Holz mit Holz oder Geweben; von Geweben mit Leder; als Zwischenschicht zum Anbringen von Schutzüberzügen auf poliertem Al u. a. Metallen. — Z. B. kondensiert man 1 Mol. Phenol in Ggw. von HCl zunächst mit $\frac{1}{2}$ Mol. Acetaldehyd, dann mit $\frac{1}{2}$ Mol. Formaldehyd (als Hexamethylentetramin) bei Temp. bis zu 110°, mischt 58,890 kg des Harzes mit 45,36 kg eines Butadien-Acrylsäurenitrilpolymeren u. 158,76—204,18 kg an flüchtigem Lösungsmasse (Methylisobutylketon). — Weitere Einzelheiten u. Beispiele. (F. P. 941 071 vom 17/1. 1947, ausg. 31/12. 1948. A. Prior. 24/7. 1945.) DONLE. 8389

Howard Edwards Wright jr., Silver Spring, Md., V. St. A., *Verschlußmasse* bestehend aus *Tri-(p-tert-butylphenyl)-phosphat* (F. 215° F [102° C]) oder seinen Mischungen mit 1—25 Gew.-% *Cumaron-Indenharz*. Die M. läßt sich leicht gießen, ist wasserfest, geruchlos, bis 170° F (77° C) wärmefest u. haftet gut an anderen Oberflächen. (A. P. 2 453 174 vom 15/11. 1945, ausg. 9/11. 1948.) PANKOW. 8391

XXIV. Photographic.

Herman Baldinger, Preßburg, Tschechoslowakei, *Dauerhaftes lichtempfindliches photographisches Material*, wie Platten, Filme oder Papiere, bes. zur Verwendung in subtrop. u. trop. Gegenden. Als Emulsionskoll. verwendet man ein pflanzliches koll. Polysaccharid aus der Gruppe der Pflanzenschleime, bes. einen aus Pflanzen u. Obst-säften gewonnenen Pektinstoff gegebenenfalls unter Zusatz eines eiweißartigen Kolloids. (Schwz. P. 254 822 vom 18/10. 1946, ausg. 16/12. 1948. Tschech. Prior. 18/9. 1946.) KONARSKY. 8601

Kodak, Soc. An., Lausanne, Schweiz, *Hochempfindliche Halogensilberemulsion*. Der Emulsion wird zu einem beliebigen Zeitpunkte während ihrer Herst., vorzugsweise jedoch während der 1. Digestion, ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammonrhodanid in Mengen von 2—15 Mol-% in bezug auf das vorhandene Halogensilber zugesetzt. Dadurch steigt die Allgemeinempfindlichkeit der Emulsion, ohne daß Kornvergrößerung oder erhöhte Neigung zur Schleierbdg. eintritt. Eine durch die üblichen Sensibilisatoren erzeugte Farbenempfindlichkeit wird in gleichem Maße erhöht. Bei Herst. einer Halogensilberemulsion aus 60 g Gelatine in 2 Liter W., 200 g AgNO₃ in 1,2 Liter W. u. 160 g KBr + 4 g KJ in 900 cm³ H₂O gibt man z. B. zur letztgenannten Lsg. 4 g NaCNS oder NH₄CNS. (Schwz. P. 251 893 vom 15/5. 1946, ausg. 16/9. 1948. A. Prior. 2/2. 1939.) KALIX. 8611

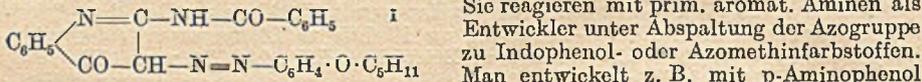
Lyndon V. Grover, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Kopieren von mehrfarbigen Negativen*. Auf das Negativ wird ein Rahmen u. in diesen ein Gitter mit großen Zwischenräumen eingesetzt. In diese werden an verschied. Stellen lichtundurchlässige Platten eingelegt, dann Rahmen u. Gitter weggenommen u. die von den Platten freigelassenen Stellen kopiert. (A. P. 2 453 431 vom 11/3. 1946, ausg. 9/9. 1948.) KALIX. 8625

Harry J. Tuthill, St. Louis, Mo., V. St. A., *Rastrierung von Strichzeichnungen*. Auf die Zeichnung wird eine durchsichtige Folie aus regenerierter Cellulose oder Cellulosederiv. aufgeklebt, die rasterartig perforiert ist u. leicht wieder abgezogen werden kann. Auf die zu rastrierenden Lichter u. Schatten wird dann durch die feinen Löcher hindurch schwarze oder weiße Pigmentfarbe aufgetragen u. nach ihrer Trocknung die Folie wieder entfernt. — 7 Abbildungen. (A. P. 2 454 898 vom 5/4. 1946, ausg. 30/11. 1948.) KALIX. 8625

Republic Pictures Corp., New York, N. Y., V. St. A., *Lichtempfindliches Material für die Herstellung mehrfarbiger Bilder*. Ein Film enthält auf einer Seite 2 Halogensilber-Gelatineemulsionen mit verschied. Farbkupplern, z. B. für Orangerot u. Blaugrün, wobei diese Emulsionen aber im Gegensatz zu allen bisherigen Verff. nicht sensibilisiert sind. Auf diese Schichten werden nach den üblichen Verff. mit den entsprechenden Filtern gewonnene Schwarzweiß-Farbauszugsnegative durch Kontakt oder Projektion kopiert; das eine davon durch den Film hindurch. Zur Trennung der Kopierlichter für die beiden Schichten werden die üblichen Mittel angewandt (Anfärbung der Schichten, leicht entfärbare, lichtabsorbierende Zwischenschicht, UV-Kopierlicht usw.). Dann werden die Schichten in der üblichen Weise farbig entwickelt. Das Material kann auch zur Herst. von dreifarbenen Bildern verwendet werden; dann kopiert man die Blau- u. Purpurauszugsnegative auf die lichtempfindlichen Schichten u. bringt das Gelbbild zum Schluß durch ein Absaugeverf. auf, oder man schaltet zwischen die beiden un-

sensibilisierten Schichten noch eine rotempfindliche Schicht ein, kopiert auf diese das Gelbbild mit Rotlicht u. entwickelt es gelb. (Schwz. P. 253 965 vom 19/11. 1946, ausg. 1/12. 1948. A. Prior. 19/11. 1945.) KALIX. 8631

Eastman Kodak Co., übert. von: Edwin E. Jelley und Paul W. Vittum, Rochester, N. Y., V. St. A., *Farbkuppler für die Farbenphotographie*. Zu gießfertigen AgBr-Emulsionen werden in Mengen von 1–10 g auf 1 Liter an der Methylengruppe azosubstituierte Verbb. zugesetzt, deren Darst. in A. P. 2 322 027 beschrieben ist, z. B. die Verb.



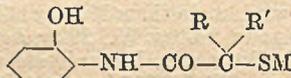
Sie reagieren mit prim. aromat. Aminen als Entwickler unter Abspaltung der Azogruppe zu Indophenol- oder Azomethinfarbstoffen. Man entwickelt z. B. mit p-Aminophenol oder p-Phenylendiamin u. zerstört dann die entstandenen Farbstoffe, so daß der Kuppler regeneriert wird, u. zwar nur an den belichteten Stellen. Der Farbton des Farbstoffs selbst kann also bei der Auswahl der Kuppler unberücksichtigt bleiben, da nur die Farbe des letzteren beim Bildaufbau mitwirkt. Zur Zerstörung der Farbstoffe verwendet man z. B. eine Lsg. von 50 cm³ konz. HCl in 100 cm³ W. + 850 Isopropylalkohol. Dann wird wie üblich das entwickelte Ag aus der Schicht entfernt, was jedoch auch vor der Farbstoffausbleichung geschehen kann. (A. P. 2 434 272 vom 3/5. 1944, ausg. 13/1. 1948.) KALIX. 8631

Eastman Kodak Co., übert. von: Arnold Weissberger, Charles J. Kibler und Richard V. Young, Rochester, N. Y., V. St. A., *Diffusionsfeste Farbkuppler für photographische Zwecke*, die durch das Fixierbad restlos aus der Schicht herausgelöst werden, stellen Thioglykolanilinderiv. von Kupplern (K) mit der allg. Formel K—NH—CO—C—SM



dar, in der R u. R' ein H-Atom oder eine Alkylgruppe u. M ein Schwermetallatom bedeutet. Sie werden durch verschied., an sich bekannte Rkk. direkt aus den Komponenten oder indirekt gewonnen, wobei alle für die Farbenphotographie bekannten Kuppler verwendet werden können, soweit sie reaktionsfähige Methylene- oder Äthenol-

gruppen ($-\overset{\text{OH}}{\text{C}}=\overset{\text{OH}}{\text{C}}-$) enthalten. Die letzteren treten in genügend reaktionsfähiger Form bes. in Phenol- u. Naphtholderiv. auf, so daß Verbb. von der allg. Formel



für das Verf. bes. geeignet sind. Weiterhin können auch Verbb. von der allg. Formel Y—CH₂·CO·NH— C_6H_4 —NH—CO—C—SM_e verwendet werden, in der Y einen Acyl-



oder CN-Rest bedeutet. Praktisch verwendet werden z. B. 2-Oxythioglykolanilid, 2-Oxy-4-methylthioglykolanilid, 2-Oxy-4-methoxythioglykolanilid, 2-Oxy-4-methyl-5-chlorthioglykolanilid, 2-(α-Acetylmercaptopropionamido)-4,6-dichlor-2-methylphenol, F. 132 bis 133°, 2-Oxy-4-methyl-5-chlor-(α-dimethylglykolanilid), 5-Thioacetyl-amino-1-naphthol, ω-Benzoylacetamino-p-thioglykolanilid, ω-Benzoylacetamino-p-acetylthioglykolanilid, p-Acetylthioglykolanilid-ω-cyanacetophenon, F. 195°, 1-Phenyl-3-(thioglykolanilid)-5-pyrazolon u. Acetoacetyl-amino-p-acetylthioglykolanilid (Strukturformeln im Original). Die Verbb. werden entweder in Form ihrer Na-Salze der Emulsion zugesetzt, worauf sich darin die entsprechenden Ag-Salze bilden, oder als Au-, Pt-, Hg-, Cd- oder Sn-Salze. Im allgemeinen werden die Kuppler durch Kondensation von Thioglykolsäure oder Acetylthioglykolychlorid mit dem entsprechenden Amin dargestellt, sie liefern bei der üblichen farbigen Entw. mit prim. aromat. Aminen Farbstoffe in allen Tönen. (A. P. 2 448 939 vom 10/6. 1944, ausg. 7/9. 1948.) KALIX. 8631

Polaroid Corp., Cambridge, Mass., übert. von: Thomas R. Sterck, Arlington, Mass., V. St. A., *Film mit polarisierenden und nichtpolarisierenden Bildern*. Auf der einen Seite des Films befindet sich ein Bild aus Jod oder dichroit. Farbstoffen in einer Schicht aus einem transparenten, hydrophilen, molekularorientierten, linearpolymeren Stoff, auf der anderen Seite ein immer sichtbares Ag-Bild in einer Schicht aus einem transparenten, hydrophilen Stoff wie Gelatine oder Polyvinylalkohol. Die Bilder werden auf getrennten Filmen nach bekannten Verf. hergestellt u. die Teilfilme dann registerhaltig zusammengeklebt. Der so erhaltene Kombinationsfilm wird für Unterrichts- u. Reklamezwecke verwendet. (A. P. 2 440 125 vom 15/12. 1944, ausg. 20/8. 1948.) KALIX. 8631